

**VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ -  
TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA**  
HORNICKO-GEOLOGICKÁ FAKULTA  
Institut environmentálního inženýrství

**Biosorpce chromu Cr (VI) z vodných roztoků  
na poloprovozně upravený biosorbent z  
rostlinné biomasy**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor práce: Bc. Jiří Šimeček  
Vedoucí práce: Mgr. Iva Melčáková, Ph.D.

2015

**VŠB – TECHNICAL UNIVERSITY OF OSTRAVA**  
**FACULTY OF MINING AND GEOLOGY**  
Institute of environmental engineering

**Biosorption of Chromium Cr (VI) from  
Aqueous Solutions onto Pilot-Plant Modified  
Plant Biomass Biosorbent**

DIPLOMA'S THESIS

Author: Bc. Jiří Šimeček  
Supervisor: Mgr. Iva Melčáková Ph.D.

2015

## Zadání diplomové práce

Student: **Jiří Šimeček**

Studijní program: N2102 Nerostné suroviny

Studijní obor: 3904T005 Environmentální inženýrství

Téma: **Biosorpce chromu Cr (VI) z vodných roztoků na poloprovozně upravený biosorbent z rostlinné biomasy**  
**Biosorption of Chromium Cr (VI) from Aqueous Solutions onto Pilot-Plant Modified Plant Biomass Biosorbent**

### Zásady pro vypracování:

1. Úvod a cíl
2. Literární přehled problematiky (vlastnosti chromu Cr (VI), výskyt v odpadních vodách, přehled sorbentů sorbujících Cr (VI))
3. Metodika zpracování
4. Výsledky a diskuse
5. Závěr

### Seznam doporučené odborné literatury:

1. AKSU, Z., AC, IKEL, U., KABASAKAL, E., TEZER, S. Equilibrium modelling of individual and simultaneous biosorption of chromium(VI) and nickel(II) onto dried activated sludge. Water Research, 2002, vol. 36, pp. 3063-73.
2. BLÁZQUEZ, G., HERNÁINZ, F., CALERO, M., MARTÍN-LARA, M.A., TENORIT, G. The effect of pH on the biosorption of Cr (III) and Cr (VI) with olive stone. Chemical Engineering Journal, 2009, vol. 148, pp. 473-479.
3. DONMEZ, G. and Z., AKSU. Removal of chromium (VI) from saline wastewaters by *Dunaliella* species. Process Biochemistry, 2002, vol. 38, pp. 751-762.
4. KRATOCHVIL, D., P. PIMENTEL and B. VOLESKY. Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent, Environ. Sci. Technol., 1998, vol. 32, pp. 2693-2698.
5. PARK, D., YUN, Y.S., PARK, J.M. Mechanisms of the removal of hexavalent chromium by biomaterials or biomaterial-based activated carbons. J. Hazard. Materials, 2006, vol. B137, pp. 1254-1257.
6. VOLESKY, B. Sorption and biosorption, St. Lambert Quebec: BV- Sorbex, 2003. 326 p. ISBN 0-9732983-0-8.

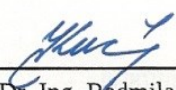


Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

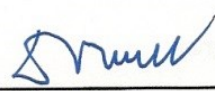
Vedoucí diplomové práce: **Mgr. Iva Melčáková, Ph.D.**

Datum zadání: 31.10.2014

Datum odevzdání: 30.04.2015

  
doc. Dr. Ing. Radmila Kučerová  
vedoucí institutu



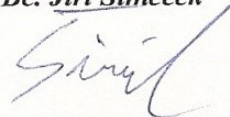
  
prof. Ing. Vojtech Dirner, CSc.  
děkan fakulty

## **Prohlášení**

- Celou diplomovou práci včetně příloh, jsem vypracoval samostatně a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.
- Byl jsem seznámen s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména § 35 – využití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a využití díla školního a § 60 – školní dílo.
- Beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB-TUO) má právo nevýdělečně, ke své vnitřní potřebě, diplomovou práci užít (§ 35 odst. 3).
- Souhlasím s tím, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB-TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci, obsažené v Záznamu o závěrečné práci, umístěném v příloze mé diplomové práce, budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- Souhlasím s tím, že diplomová práce je licencována pod Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 Unported licencí. Pro zobrazení kopie této licence, je možno navštívit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/>
- Bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu o komerční využití z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- Bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu komerčnímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).

V Ostravě dne 30. 4. 2015

Bc. Jiří Šimeček



Rád bych poděkoval své vedoucí diplomové práce Mgr. Ivě Melčákové Ph.D., která mi byla během mého výzkumu a práce v laboratoři oporou. Dále bych poděkoval i dalším inženýrkám, které mi umožnily pobyt v laboratoři, někdy i přes svůj volný čas, abych mohl svůj výzkum dokončit.

## ABSTRAKT

Diplomová práce je zaměřena na výzkum bisorpce iontů Cr (VI) z vodných roztoků na poloprovozně aktivovaný biosorbent z rostlinné biomasy. Jako biosorbent byla použita rostlina *Reynoutria japonica*. Teoretická část se zabývá úvodem do problematiky odstraňování těžkých kovů z vodných roztoků a přehledem sorbentů, které se používají při sorpci Cr (VI). Metodická část obsahuje výzkum biosopce Cr (VI) pomocí aktivovaného (0,1M HCl) a neaktivovaného sorbentu na dvou přístrojích (magnetické míchadlo, třepačka) při hodnotách pH (2- 4) v závislosti na čase. Výsledky obsahují okomentované tabulky a grafy a doplněny o matematické modely.

*Klíčová slova:*

*Biosorpce, Reynoutria japonica, těžké kovy, poloprovozně aktivovaný rostlinný biosorbent, čištění odpadních vod*

## ABSTRACT

The thesis is focused on the research of sorption of ions Cr (VI) from aqueous solutions on activated by pilot biosorbents from plant biomass. Biosorbents was used as a plant *Reynoutria japonica*. The theoretical part is an introduction to the problems of removing heavy metals from aqueous solutions and an overview of sorbents, which are used for sorption of Cr (VI). Methodological part contains research of sorption Cr (VI) with an activated (0.1M HCl) and nonactivated sorbent on two devices (magnetic stirrer, shaker) at pH values (2 to 4) in dependence on time. Results include annotated tables and graphs and accompanied by mathematical models.

*Keywords:*

*Biosorption, Reynoutria japonica, heavy metals, pilot plant activated biosorbent, wastewater threatment*

# OBSAH

<b>ÚVOD A CÍL.....</b>	<b>1</b>
<b>1 LITERÁRNÍ PŘEHLED PROBLEMATIKY .....</b>	<b>3</b>
1.1 Těžké kovy .....	3
1.2 Biosorpce.....	3
1.3 Výhody a nevýhody biosorpce .....	4
1.4 Faktory ovlivňující biosorpci .....	5
Teplota .....	5
Hodnota pH.....	5
Koncentrace biomasy.....	5
Přítomnost jiných kovů .....	5
Počáteční množství kovů v roztoku .....	5
Množství funkčních skupin.....	6
Aktivace biomasy .....	6
1.5 Typy sorpce .....	6
1.5.1 Iontová adsorpce .....	6
1.5.2 Fyzikální adsorpce .....	6
1.5.3 Chemisorpce .....	7
<b>2 CHROM A ODPADNÍ VODA .....</b>	<b>8</b>
2.1 Charakteristika .....	8
2.2 Výskyt v odpadních vodách .....	8
2.3 Přehled sorbentů sorbujících Cr (VI) .....	9
2.3.1 Biosorbent z bakterií .....	9
2.3.2 Biosorbent ze sinic .....	10
2.3.3 Biosorbent z řas .....	11
2.3.4 Biosorbent z hub .....	12
2.3.5 Biosorbent z rostlinného materiálu .....	13
<b>3 METODIKA ZPRACOVÁNÍ.....</b>	<b>14</b>
3.1 Biosorbent .....	14
3.1.1 Příprava biosorbentu .....	14
3.2 Biosorpce iontů Cr (VI) na PAB.....	15
3.2.1 Postup při měření biosorpce .....	15



3.3	Příprava modelových roztoků .....	16
3.3.1	Matematické modelování.....	17
	Langmuirova adsorpční isoterma.....	17
	Freundlichova adsorpční isoterma .....	18
3.4	Desorpce iontů Cr (VI).....	18
3.4.1	Postup při měření desorpce .....	18
<b>4</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>20</b>
4.1	Kinetika biosorpce Cr(VI).....	20
4.1.1	Biosorpce na magnetickém míchadle .....	20
	Biosorpce při udržované hodnotě pH 2 .....	20
	Biosorpce při udržované hodnotě pH 3 .....	21
	Biosorpce při udržované hodnotě pH 4 .....	22
4.1.2	Biosorpce na třepačce vratné .....	23
	Biosorpce při udržované hodnotě pH 2 .....	23
	Biosorpce při udržované hodnotě pH 3 .....	24
4.1.3	Srovnání .....	25
4.2	Biosorpce Cr (VI)- adsorpční isotermy .....	28
4.2.1	Adsorpční isotermy při hodnotě pH 2.....	28
4.2.2	Adsorpční isotermy při hodnotě pH 3.....	30
4.2.3	Srovnání .....	32
4.3	Kinetické modely .....	33
4.4	Langmuirovy modely lineární regrese .....	34
4.4.1	Langmuir 1.....	35
4.4.2	Langmuir 2.....	36
4.5	Freundlichovy modely lineární regrese.....	37
4.6	Desorpce.....	38
<b>5</b>	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>39</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>46</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>47</b>
	<b>SEZNAM GRAFŮ .....</b>	<b>48</b>

## SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

NaOH	hydroxid sodný
HCl	kyselina chlorovodíková
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	dichroman draselný
pH	vodíkový exponent
PAB	poloprovozní aktivovaný biosorbent
c <sub>i</sub>	počáteční koncentrace kovu [mg/l]
c <sub>f</sub>	konečná (finální) koncentrace kovu [mg/l]
m	známá hmotnost biomasy [g]
V <sub>i</sub>	známý objem vody [l]
q	specifická adsorpce [mg/g]
q <sub>max</sub>	maximální adsorpce kovu za stanovených podmínek [mg/g]
b	koefficient související s afinitou sorbentu k sorbátu [l/mg]
k	adsorpční kapacita [mg/g]
n	konstanta související s afinitou sorbentu k sorbátu [l/mg]
q <sub>D</sub>	desorpce (množství kovu desorbovaného z množství nasorbovaného biosorbentu) [mg/l]
D	desorpční poměr kovu [%]
V <sub>D</sub>	objem desorpčního činidla [l]
c <sub>C</sub>	koncentrace kovu v desorpčním činidle před desorpcí [mg/l]
c <sub>D</sub>	koncentrace kovu v desorpčním činidle po desorpci [mg/l]

## ÚVOD A CÍL

Znečištění životního prostředí v důsledku technologického rozvoje je jedním z nejzávažnějších problémů tohoto století. Chrom jako takový je široce používán v různých průmyslových odvětvích, jako je galvanická povrchová úprava kovů, koželužní průmysl aj. Odpadní vody, pocházející z těchto odvětví, obsahují, jak trojmocný chrom, Cr (III), tak i šestimocný chrom, Cr (VI). Obě tyto formy jsou zajímavé tím, že každá z nich vykazuje odlišné projevy toxicity a mobility. Cr (VI) se vyskytuje obvykle ve vysoce rozpustných a toxických chromanových aniontech ( $\text{HCrO}_4^-$  nebo  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), je karcinogenní a mutagenní [1]. Oproti tomu Cr (III) je relativně nerozpustný a nad hodnotu pH 5 nevykazuje téměř žádné toxické účinky oproti Cr (VI) [2]. To znamená, že vypouštění Cr (VI) do povrchových vod je regulováno na méně než  $0,05 \text{ mg l}^{-1}$  US EPA [3].

Mezi konvekční metody pro odstraňování iontů Cr (VI) z odpadních vod patří chemická redukce, elektrochemická úprava a iontová výměna. Tyto procesy však mohou být někdy neúčinné a velice extrémně drahé při nízkých koncentracích iontů Cr (VI), proto se hledají alternativní způsoby při odstraňování iontů Cr (VI) z odpadních vod. Někteří odborníci navrhli pro odstranění iontů Cr (VI) z odpadních vod detoxikaci použitím živé buňky, jako je například *Pseudomonas putida* [4] a *Bacillus sp.* [5]. Bohužel existují zde i některé celkem významné problémy související s použitím živé buňky, jako jsou například buněčné smrti v důsledku toxicity iontů Cr (VI). Chceme-li soutěžit s běžnými používanými postupy, musí být nové metody ekonomicky životaschopné, ale také i stejně účinné v odstraňování iontů Cr (VI). Biosorpce, za použití biologických materiálů, je známá jako alternativní způsob při odstraňování těžkých kovů z vodných roztoků, protože tento postup je účinný a levný [6,7].

Vzhledem k těmto výhodám existují rozsáhlé výzkumy zkoumání vhodných biosorbentů, které jsou schopny účinně odstranit ionty Cr (VI) z vodných roztoků [8, 9, 10, 11].

Diplomová práce se zabývá biosorpcí iontů Cr (VI) z vodných roztoků na poloprovozně upravený biosorbent z rostlinné biomasy. Jako biosorbent byla vybrána rostlina *Reynoutria japonica*, která je podle mnohých výzkumů účinná při sorpci těžkých kovů. Zkoumala se jak její aktivovaná verze (0,1 M HCl), tak i neaktivovaná verze. Velikost částic byla  $<0,5 \text{ mm}$ . Ty byly připravené jako směs stonku a listu v hmotnostním poměru 1:2 neboli 1g stonku a 2g listu. Koncentrace biosorbentu byla  $10 \text{ g/l}$ .

Bc. Jiří Šimeček: Biosorpce chromu Cr (VI) z vodných roztoků na poloprovozně upravený  
biosorbent z rostlinné biomasy

Biosorpce se zkoumala na dvou přístrojích, magnetickém míchadle a třepačce vratné a zkoumala se jejich účinnost. Zkoumal se také vliv pH na samotnou sorpci a také doba, za kterou nastane biosorpční rovnováha.

Výsledky jsou uvedeny v tabulkách a grafech, které jsou okomentované a doplněny i matematickými modely podle Langmuira a Freundlicha. Vzorky byly analyzovány na spektrofotometru DR6000 verze 1.03 spektrofotometrickou metodou dle normy ČSN ISO 11083 (75 7424) Jakost vod – Stanovení chromu (VI) – Spektrofotometrická metoda s 1,5-difenyلكarbazidem. Celý výzkum v laboratoři od přípravy vzorku po spektrofotometrické stanovení chromu zhotovil autor diplomové práce.

Cíle diplomové práce:

- Seznámit se s problematikou odstraňování iontů Cr (VI) pomocí různých biosorbentů;
- Účinnost biosorpce iontů Cr (VI) pomocí rostlinné biomasy (*Reynoutria japonica*);
- Vliv pH na biosorpci iontů Cr (VI);
- Doba, za kterou nastane biosorpční rovnováha;



## 1 LITERÁRNÍ PŘEHLED PROBLEMATIKY

Tato kapitola je zaměřena na vysvětlení několika základních pojmů v oblasti odstraňování kovů.

### 1.1 Těžké kovy

Termínem těžké kovy jsou označovány kovy, jejichž specifická hmotnost je vyšší než 5 g/cm<sup>3</sup>. Za toxické kovy jsou považovány takové kovy, které při určitých koncentracích působí škodlivě na člověka a ostatní živé složky ekosystému. I když by pojem „těžký kov“ měl být považován za zastaralý, protože nemá žádný ucelený vědecký základ, budou nadále existovat problémy i s běžným používáním výrazu „kov“ jak pro kov samotný, tak pro všechny jeho sloučeniny. Tento postup totiž předpokládá, že kov i všechny jeho sloučeniny mají stejné fyzikálně-chemické, biologické a toxikologické vlastnosti [12].

Kovy provázejí lidstvo zřejmě po celou dobu jeho existence. Existují záznamy o použití olova z doby okolo 2000 let př.n.l. Ve starověkém Egyptě byl využíván např. arsen jako aditivum do barev. Naopak řada kovů byla objevena mnohem později. Příkladem může být kadmium, které bylo poprvé získáno až v roce 1817 ze zinkové rudy, ve které se vždy vyskytuje jako doprovodný prvek [12, 13].

V dnešní době jsou v popředí tyto kovy:

Toxické kovy-	Hg, Pb, Cd, Cr, Cu, Zn, Ni, ...
Strategické kovy-	Mn, Ge, In, Ir, ...
Drahé kovy-	Au, Pt, Rb, ...
Radionuklidy-	Sr, Ce, Ra, U, Th, ...[12,13]

### 1.2 Biosorpce

Biosorpce je schopnost „neživých částí buněk“, nejčastěji buněčné stěny některých druhů organismů, vázat a koncentrovat na sebe těžké kovy z okolního prostředí [14]. Postupem času se ustaví v roztoku rovnováha, pokles koncentrace se zastaví a nastane biosorpční rovnováha. Čím více sorbentu přidáme, tím je k dispozici větší povrch, na kterém se může uplatnit biosorpce [15].

### 1.3 Výhody a nevýhody biosorpce

Jako každý technologický proces i biosorpce má své výhody a nevýhody. Mezi výhody biosorpce řadíme:

- Proces je velmi rychlý a probíhá za normálních fyzikálních podmínek;
- Může být použit v odpadních vodách s vysokou i nízkou koncentrací;
- Při použití mrtvé biomasy nejsou potřeba nákladná růstová média;
- Vysoká účinnost odstraňování kovů;
- Nízké náklady;
- Použitelná celoročně;
- Biomasa je regenerativní;

Hlavní výhodou jsou nízké náklady na celý proces, ty můžeme docílit použitím biosorbentu, který je hojný a obnovitelný (mořské řasy), nebo odpadu z jiných průmyslových operací (fermentace) nebo odpadu ze zemědělské prvovýroby [12].

Mezi nevýhody biosorpce řadíme:

- Významný vliv hodnoty pH na sorpci, která může aplikaci biosorpce omezit pro některé typy odpadních vod;
- Když jsou vazebná místa kovů obsazena, musí před dalším použitím proběhnout desorpce;
- Potenciál pro vylepšení vlastností biomasy je omezen;

Hlavní nevýhoda v procesu biosorpce je významný vliv hodnoty pH na sorpci. Už zvýšení či snížení o jednu hodnotu pH může proces biosorpce ovlivnit o 50 % [12].

## **1.4 Faktory ovlivňující biosorpci**

### **Teplota**

Teplota v rozmezí 20-35°C nemá na průběh biosorpce vliv. Ideální teplota pro průběh biosorpce je kolem 25°C. Zvyšováním teploty klesá účinnost biosorpce [12].

### **Hodnota pH**

Hodnota pH má podstatný vliv na celý mechanismus biosorpce. Při nízkých hodnotách jsou aktivační místa na povrchu buněčné stěny nevyužitelná pro ionty kovů z roztoku, protože zde dochází k obsazení těchto aktivačních míst  $H^+$  ionty. Při vysokém pH dochází ke srážení kovu. Vhodné pH v závislosti na druhu kovu se nachází v rozmezí celé šíře stupnice, u některých kovů od 1- 4 a u dalších zase od 5- 7 [12, 13, 14].

### **Koncentrace biomasy**

Vysoká koncentrace biomasy velice dobře odstraňuje kov, ale hmotnost vztažená na miligram suché hmotnosti biomasy je nízká. Vysoké koncentrace biomasy často vedou ke tvorbě velkých agregátů, které narušují vytvářenou rovnováhu mezi kovem a povrchem buňky [16].

### **Přítomnost jiných kovů**

Přítomnost jiných kovů je důležitý faktor. Kationty lehkých kovů se vážou méně silně než anionty těžkých kovů. V odpadní vodě, kde je v roztoku více kovů, budou tyto kovy soupeřit o vazebné místo [16].

### **Počáteční množství kovů v roztoku**

Počáteční množství kovů v roztoku ovlivňuje vzrůst biosorpce. Při velmi vysoké koncentraci kovů je zaznamenáván pokles biosorpce [16].

## **Množství funkčních skupin**

Množství funkčních skupin, zejména karboxylových, hydroxylových a ketonových skupin, obsažených v biomase ovlivňuje biosorpce. S rostoucím počtem těchto skupin roste biosorpční schopnost [17].

## **Aktivace biomasy**

Způsob aktivace biomasy ovlivňuje afinitu a biosorpční efekt. Aktivace se provádí promýváním biomasy činidly (alkáliemi, kyselinami, tenzidy, rozpouštědly, teplotou, aj.), které zpřístupní funkční skupiny nebo také mohou podpořit vznik nových funkčních skupin [17].

## **1.5 Typy sorpce**

Existuje několik druhů sil, které se uplatňují při vazbě mezi látkou a povrchem sorpčního činidla. Podle povahy sil rozeznáváme tři základní typy sorpce [12, 13, 14, 15].

### **1.5.1 Iontová adsorpce**

Při iontové adsorpci se uplatňuje elektrická přitažlivost mezi adsorbentem a adsorbátem.

- Jednoduchá iontová adsorpce

Při této adsorpci se přednostně zachytává jeden z iontů elektrolytu. Působí zde elektrostatické Coulombovy přitažlivé síly, které molekuly poutají k povrchu. Tuhá částice získá díky adsorpci iontu elektrický náboj [12, 13, 14, 15].

- Výměnná iontová adsorpce nebo iontová výměna

Vázaný iont se do roztoku dostává buď z povrchu tuhé látky, nebo z vnější části elektrického dvojvrství. Proces iontové výměny využívá vlastnosti polysacharidu zúčastňujících se na stavbě buněčné stěny [12, 13, 14, 15].

### **1.5.2 Fyzikální adsorpce**

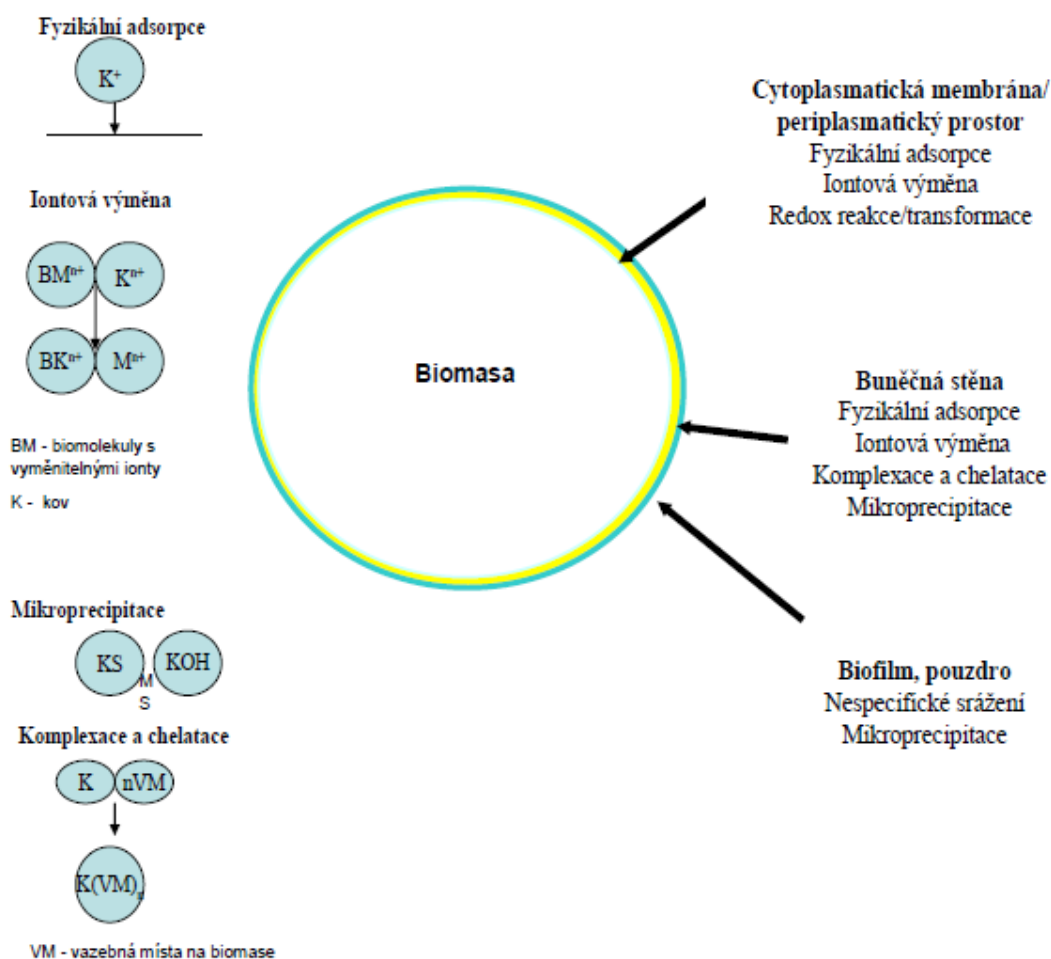
Při fyzikální adsorpci se uplatňují slabé, mezimolekulární van der Waalsovy síly. Podle prostorových možností se v pórech adsorbentu může vázat několik vrstev adsorbované



látky. Jelikož jsou vazebné síly slabé, může dojít za určitých podmínek k uvolnění zachycené látky zpět do roztoku. Rychlost adsorpce s rostoucí teplotou klesá [12, 13, 14, 15].

### 1.5.3 Chemisorpce

Při chemisorpci dochází k chemické reakci a k sdílení elektronů adsorbentu a adsorbátu. Chemisorpce je u adsorbentu vázána jen na určitá, chemicky reaktivní místa. Proto se může tvořit jen jedna vrstva zachycených látek na povrchu adsorbentu. Bývá zpravidla nevratná, ale její rychlost s rostoucí teplotou roste [12, 13, 14, 15].



Obrázek 1 Procesy, které přispívají k zachytávání kovů biomasou; převzato a upraveno [12, 13]

## 2 CHROM A ODPADNÍ VODA

Chrom patří mezi nejvýznamnější prvky znečišťující životní prostředí, vodu, a také negativně působí na člověka. Podkapitoly obsahují charakteristiku a výskyt a účinky chromu v přírodě.

Složení i vlastnosti průmyslových odpadních vod jsou značně proměnlivé. Jejich znečištění je ovlivněno charakterem a uspořádáním výrobních procesů v průmyslovém podniku. S vývojem technologie průmyslové výroby se mění i produkce znečištění, některé složky, obsažené v odpadní vodě, se přestanou vyskytovat, jiné se objeví. Významné je rovněž kolísání koncentrace i množství odpadních vod v krátkých časových intervalech. Těmto faktorům se proto musí čistírny odpadních vod přizpůsobit.

### 2.1 Charakteristika

Chrom byl objeven v roce 1798 Vaquelinem v sibiřském krokoitu a pojmenován podle výrazné barevnosti svých sloučenin. V trojmocné formě je to biogenní prvek, který se výrazně podílí na metabolismu cukrů. Šestimocná forma chromu má toxické vlastnosti, zejména alergenní a karcinogenní účinky [15].

Nejvýznamnější rudou je z hlediska průmyslové produkce chromu chromit ( $\text{FeOCrO}_3$ ). Kovový chrom je produkován buď elektrolyticky, nebo redukcí chromitých solí. Ferochrom se vyrábí přímou redukcí chromitu. Chroman a dichroman sodný se produkují v průmyslovém měřítku tavením chromitu s hydroxidem sodným [18].

Hlavním spotřebitelem chromu ve formě kovu a ferochromu je metalurgický průmysl (2/3 průmyslové spotřeby) následovaný výrobou zrcadel, chemickým průmyslem a koželužnami. Významný podíl zaujímá i výroba chromových pigmentů s jejich použitím v barvířství a tiskařském průmyslu, fotografii, při impregnaci dřeva a dalších odvětvích [18].

### 2.2 Výskyt v odpadních vodách

Šestimocný chrom je ve vodě přítomen téměř výhradně ve formě oxoaniontů ( $\text{CrO}_4^{2-}$  a  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) a delší dobu v ní přetrvává pouze v tom případě, když voda neobsahuje při daném pH látky, které se jimi mohou oxidovat. Přestože je šestimocná forma toxická pro ryby a

prvky, redukuje se poměrně rychle za přítomnosti nadbytku organických látek na biologicky méně aktivní trojmocnou formu. Výskyt chromu v těchto vodách a v odpadních kalech používaných přímo či po kompostování jako hnojiva by se neměl podceňovat a zasluhuje zvýšenou pozornost. Pro ryby je trojmocný chrom za určitých podmínek jedovatější než Cr (VI) [18].

V České republice najdeme několik znečišťovatelů vod chromem Cr (III) a Cr (VI). Jsou to firmy Aktiva s.r.o. Kaznějov, Synthesia Pardubice, Energoaqua a.s. Rožnov, Hutní závody a.s. Břidličná, Kara Trutnov, Kovopol a.s. Police nad Metují, Mars Svatka, a.s., Snajba Brtnice a Spolchemie Ústí nad Labem [14].

Podle Přílohy č. 1 k nařízení vlády č. 61/2003 Sb. je pro průmyslové odpadní vody přípustný emisní limit pro [19]:

Těžbu rud (kromě uranu)	0,5 mg/l;
Výrobu skla	1 mg/l;
Spalování odpadu	0,15 mg/l;
Stroj. a elektrotech. prům.	0,5 mg/l [14].

## 2.3 Přehled sorbentů sorbujících Cr (VI)

Druh sorbentu, který se chystáme v praxi použít při sorpci, je nedílnou součástí výzkumu. Sorbent může být předem chemicky upraven, aby se tak zvýšila jeho účinnost a vhodnost během dané aplikace, ale zkoumá se i jeho vhodnost bez chemické úpravy kvůli ekonomické stránce při nadměrném použití daného sorbentu v praxi. Ovšem ne všechny materiály vyhovují při procesu sorpce, a proto se hledají ty, které mají pro vázání kovů největší sorpční kapacitu potřebnou pro správný a plynulý průběh. Každá literatura jinak definuje rozdělení sorbentů, mezi nejtypičtější rozdělení patří: chitinové sorbenty (krevety, krabí schránky, chobotnice...); mikrobiální sorbenty (bakterie, houby, kvasinky ...); biomasa řas a rostlinná biomasa [12, 13, 20, 21].

### 2.3.1 Biosorbent z bakterií

Hodnocení sorpčních schopností bakteriálních biosorbentů je poměrně obtížné, protože většina dřívějších experimentů, které studovaly bakterie a kovy, se ve skutečnosti zabývaly

metabolicky podloženou bioakumulací, zatímco hlavní princip biosorpcí je použití mrtvé biomasy. Mezi nejčastěji používané biosorbenty patří rody *Pseudomonas*, *Bacillus* a *Streptomyces*. Biomasa bakterií, využitá v biosorpcích (např. *Bacillus* a *Streptomyces*), může být získána jako odpadní produkt z průmyslu, zabývajícího se fermentačními procesy; využít může být i aktivovaný kal z čistíren odpadních vod a bakteriální biomasa, získaná izolací bakteriálních kmenů z půdy kontaminované průmyslovou či důlní činností. Bakteriální biosorbenty jsou rozděleny na základě složení buněčné stěny na grampozitivní G<sup>+</sup> a gramnegativní G<sup>-</sup> bakterie. Volesky ve své práci uvádí, že vyšší sorpční kapacita biomasy G<sup>+</sup> bakterií oproti bakteriím G<sup>-</sup> je dána právě jejich odlišnou strukturou buněčné stěny. Tím, že gramnegativní bakterie mají tenčí peptidoglykanovou vrstvu, mají i méně negativně nabitých karboxylových skupin. Vyšší sorpční kapacita G<sup>+</sup> bakterií tak může být dána spíše vysokou koncentrací nabitých kyselých extracelulárních polysacharidů pouzdra. Na povrchu peptidoglykanové vrstvy mají G<sup>+</sup> bakterie navázané další polysacharidy složené zejména z monosacharidů glukózy, manózy a galaktózy. Struktura těchto polysacharidů je specifická pro různé taxonomické skupiny bakterií [12, 13, 20, 21].

V tabulce č. 1 si můžeme prohlédnout ukázkou různých druhů sorbentů z bakteriálního původu používaných při sorpci iontů Cr (VI). Jde vidět, že se zkoumají i podobné kmeny a hledají se ty nejvhodnější.

Tabulka 1 Přehled sorbentů z bakterií (převzato, upraveno)[12]

Biosorbent z bakterií	Kov	Sorpční schopnost (mg/g)	Zdroj
<b>Grampozitivní</b>			
<i>Bacillus coagulans</i>	Cr (VI)	39,9	[26]
<i>Bacillus laterosporus</i>	Cr (VI)	72,6	[27]
<i>Bacillus licheniformis</i>	Cr (VI)	62	[27]
<i>Bacillus megaterium</i>	Cr (VI)	30,7	[26]
<b>Gramnegativní</b>			
<i>Ochrobactrum anthropi</i>	Cr (VI)	86,2	[28]
<i>Zoogloea ramigera</i>	Cr (VI)	3	[29]

### 2.3.2 Biosorbent ze sinic

Sinice jsou často v odborných člancích řazeny mezi řasy, i když složení jejich buněčné stěny se podobá G<sup>-</sup> bakteriím. Mezi nejčastěji používané druhy patří rod *Spirulina* (*Arthrospira*), který je znám jako zdroj bílkovin (v sušině 50-70 %) a je komerčně



pěstován. Gokhale ve své studii porovnávali schopnost sorpce biomasou druhu *Spirulina platensis* s biomasou téhož druhu, ze které byl extrahován  $\beta$ -karoten [22]. Proces biosorpce byl rychlý a v průběhu 5 minut došlo k sorpci 50% chromu (při pH 1,5, teplotě 25 °C a koncentraci biomasy 2,4 g/l). Experimentální data byla hodnocena pomocí modelů Langmuira a Freundlicha, z nichž lépe vycházel model Langmuirovy isotermy. Maximální sorpce u biomasy bez  $\beta$ -karotenu dosahovala až 212,76 mg chromu/g biomasy oproti 188,68 mg/g u biomasy s  $\beta$ -karotenem [12, 22]. V tabulce č. 2 si můžeme prohlédnout ukázkou různých druhů sorbentů ze sinic používaných při sorpci iontů Cr (VI).

Tabulka 2 Přehled sorbentů ze sinic (převzato, upraveno) [15]

Biosorbent ze sinic	Kov	Sorpční schopnost (mg/g)	Zdroj
<i>Nostoc muscorum</i>	Cr (VI)	22,92	[30]
<i>Spirulina platensis</i>	Cr (VI)	189	[49]
<i>Synechocystis sp.</i>	Cr (VI)	153,6	[31]

### 2.3.3 Biosorbent z řas

V současné době se hojně využívají mořské řasy díky své dostupnosti a také větší účinnosti než řasy sladkovodní. Hledání biosorbentu, vysoce selektivního pro chromany a s vysokou adsorpční kapacitou, probíhalo pomocí sledování výkonnosti sorpce chromanů biomasou 48 druhů červených, hnědých a zelených mořských řas, nasbíraných na východním pobřeží Jižní Korey. Jako nejlepší se ukázala červená řasa *Pachymeniopsis sp.*, která měla nejlepší adsorpční charakteristiky. Její biomasa vykazovala vysokou selektivitu pro chromany, poněvadž adsorpce iontů kadmia a manganu byla poměrně nízká. Adsorpce chromanů při 25 °C odpovídala Langmuirově křivce a maximální adsorpční kapacita její biomasy byla kolem 225 mg/g. Desorpce byla prováděná promytím 1 N roztokem NaOH. Protože adsorpce pomocí iontové výměny byla u této řasy pozorována při užití aniontového měniče, a ne měniče kationtového, byl potvrzen aniontový základ vázání chromanů její biomasou [12, 20, 23].

V tabulce č. 3 si můžeme prohlédnout ukázkou různých druhů sorbentů z řas, sladkovodních nebo mořských, používaných při sorpci iontů Cr (VI). Vidíme, že *Chlorella vulgaris* je hojně využívána a také každá studie dosáhla jiných poznatků. Je to dáno tím, že se hledají

neoptimálnější podmínky pro sorpci, to znamená, že se hledají i nové způsoby přípravy a aktivace například.

Tabulka 3 Přehled sorbentů z řas (převzato, upraveno [12])

Biosorbent z řas	Kov	Sorpční schopnost (mg/g)	Zdroj
<b>Sladkovodní</b>			
<i>Chlorella vulgaris</i>	Cr (VI)	3,5	[29]
	Cr (VI)	27,27	[32]
	Cr (VI)	79,3	[31]
	Cr (VI)	163,93	[49]
<i>Dunaliella sp</i>	Cr (VI)	58,4	[33]
<i>Cladophora crispata</i>	Cr (VI)	3	[29]
	Cr (VI)	30,4	[32]
<i>Oedogonium hatei</i>	Cr (VI)	35,2	[50]
<b>Mořské</b>			
<i>Pachymeniopsis sp</i>	Cr (VI)	225	[23]

#### 2.3.4 Biosorbent z hub

Biosorbent z hub, použitý v biosorpčních studiích, může být levný a snadno dostupný jako odpadní produkt průmyslového fermentačního procesu. V současné době geneticky modulované druhy plísní využívané v průmyslu mohou mít lepší potenciál pro biosorpci než druhy původní [24]. Potenciální nevýhodou použití hub jsou nečistoty, hlavně ulpívající zbytky živné půdy z fermentace, které mohou eventuálně ovlivnit vychytávání kovů [12, 20, 24]. V tabulce č. 4 si můžeme prohlédnout ukázkou různých druhů sorbentů z hub používaných při sorpci iontů Cr (VI).

Tabulka 4 Přehled sorbentů z hub (převzato, upraveno) [12]

Biosorbent z hub	Kov	Sorpční schopnost (mg/g)	Zdroj
<b>Zygomycota</b>			
<i>Rhizopus nigricans</i>	Cr (VI)	47	[34]
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Cr (VI)	119,2	[34]
C <sub>i</sub> (25-400)	Cr (VI)	8,4	[29]
<b>Asymocyta</b>			
<i>Aspergillus niger</i>	Cr (VI)	15,6	[36]
<i>Aspergillus foetidus</i>	Cr (VI)	2	[35]
<b>Kvasinky</b>			
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Cr (VI)	4,3	[29]

Mezi biosorbenty slibné pro odstraňování těžkých kovů, které jsou v posledních desetiletích intenzivně zkoumány, patří také kvasinky. Kvasinka *Saccharomyces cerevisiae* se používá při výrobě potravin a nápojů [12, 20].

### 2.3.5 Biosorbent z rostlinného materiálu

Výsledky výzkumu biosorpcí pomocí rostlinné biomasy naznačují opět více či méně efektivní sorpci kovů biomasou rostlin nebo zemědělských produktů či odpadů, jako jsou: skořápky lískových ořechů, arašídové skořápky, drť z vlašských ořechů, slupky kokosových ořechů, skořápky a slupky podzemnice olejné, slupky z jablek, banánová dužina, kukuřičné palice, vlákna palmy olejné, pevná rezidua po mletí oliv, obaly zrněk rýže, rýžová sláma, rýžové otruby, pšeničné otruby, čajové lístky, použitá mletá káva, vylišaná cukrová třtina, pecky slivoní, zbytky po extrahování mořských řas, cukrová řepa, vlna, jehličí, listy kaktusů, kůra stromů a odpady ze zpracování dřeva, např. piliny [12, 20, 25].

Zemědělský odpad je s oblibou využíván, protože je díky své dostupnosti a hojnosti levný. Porovnat kapacitu biosorbentu je poměrně obtížné, protože práce velmi často uvádějí procentuální účinnost odstranění kovu biomasou místo sorpci v mg/g. Většina studií ukázala, že biosorpce zemědělských odpadních materiálů je poměrně vysoká a pohybuje se od 50 do 100%. Avšak výsledky uváděné v procentech slouží pouze pro hrubou orientaci a používají se pro rychlý a velmi přibližný screening biosorbentu [12, 20, 26].

V tabulce č. 5 si můžeme prohlédnout ukázkou různých druhů sorbentů z rostlinného materiálu používaných při sorpci iontů Cr (VI).

Tabulka 5 Přehled sorbentů z rostlinného materiálu (převzato, upraveno) [12]

Biosorbent z rostlinného materiálu	Kov	Sorpční schopnost (mg/g)	Zdroj
Rašelina	Cr (VI)	119	[37]
Pomerančová kůra (neaktiv)	Cr (VI)	50%	[41]
<i>Synechocystis</i> sp.	Cr (VI)	153,6	[31]
<i>Pinus silvestris</i> (šiška)	Cr (VI)	84%	[40]
<i>Fomitopsis pinicola</i>	Cr (VI)	88%	[39]
<i>Prunus domestica</i>	Cr (VI)	99,8	[38]

### 3 METODIKA ZPRACOVÁNÍ

V následující části diplomové práce jsou uvedeny postupy výzkumu biosorpce iontů Cr (VI) z vodných roztoků na poloprovozní aktivovaný biosorbent z rostliny *Reynoutria japonica*.

#### 3.1 Biosorbent

Biosorbent je zhotoven z rostliny křídlatky japonské (*Reynoutria japonica*), což je nepůvodní druh květeny České republiky. Pochází z Asie. Do Evropy se dostala v 19. stol. z Japonska jako okrasná rostlina. Křídlatka je jedním z nejznámějších invazivních druhů. Podle mnohých výzkumů je vhodná k biosorpci iontů Zn(II) a Cr(III) a mnohých jiných rizikových prvků, např. Pb, Co, As, Hg, Mn [14, 42]. V našem případě na Cr(VI).

*Reynoutria japonica* je vytrvalá vysoká bylina (1-2,5m). Lodyhu má červeně skvrnitou, dutou a přímou. Listy jsou vejčité, světle zelené, na vrcholu zúžené v dlouhou špičku, na bázi uťaté. Kvete v latě mnohokvětých lichoklasů. Květy jsou malé, bílé až nazelenalé. Plodem je nažka. Rozmnožuje se vegetativně a nejrychlejším způsobem šíření jsou pro ni vodní toky. Vytváří husté porosty vytlačující původní rostlinstvo. Kvůli rychlému a invazivnímu šíření je nutné její cílené ničení, zejména v CHKO a hlavně podél vodních toků, aby se zabránilo jejímu dalšímu šíření [14, 42].

Vzhledem k tomu, že *Reynoutria japonica* dokáže adsorbovat těžké kovy, můžeme tvrdit, že má v budoucnu velkou perspektivu, např. ve formě biofiltrů vyrobených z této rostliny, v oblasti čištění odpadních vod kontaminovaných těžkými kovy [14].

##### 3.1.1 Příprava biosorbentu

Biosorbent z rostliny *Reynoutria japonica* pocházel z oblasti nízkého antropogenního zatížení z okresu Frýdek Místek. Stonek a list křídlatky japonské byl vysušen zvlášť na vzduchu, poté rozdrcen, pomlet a proset na velikost menší než 0,5 mm. Dále se biomasa aktivovala v 0,1 M HCl po dobu 60 minut. Poté se přefiltrovala a propláchla destilovanou vodou. Celý proces aktivace se opakoval ještě jednou. Po aktivaci se biomasa sušila po dobu 24 hodin při teplotě 90°C.

V našem případě byl biosorbent rostliny *Reynoutria japonica* připraven jako poloprovozně aktivovaný biosorbent, zkráceně PAB. Tyto poloprovozní směsi byly smíchány na základě výpočtů hmotnostního poměru stonku a listu u různě vysokých rostlin *Renoutria japonica* podle Růžoviče (2011). PAB 0,5 se připravil jako směs stonku a listu v hmotnostním poměru 1:2 neboli 1 g stonku a 2 g listu. [14, 44].

## 3.2 Biosorpce iontů Cr (VI) na PAB

Měření biosorpce Cr (VI) probíhalo na dvou přístrojích- magnetickém míchadle a třepačce- při hodnotách pH 2- 4. Jako sorbent byla použita rostlina *Reynoutria japonica* aktivovaná v 0,1 M HCl a její neaktivovaná verze. Hodnotila se účinnost sorpce a nejvhodnější hodnota pH. Účinnost sorpce se značí v (%) nebo se charakterizuje pomocí specifické adsorpce, která je znázorněna v grafu pomocí veličiny specifická sorpce  $q$ , kterou vypočítáme z následujícího vzorce:

Rovnice 1 Výpočet specifické sorpce

$$q = \frac{Vi(Ci - Cf)}{m} \quad (\text{mg/g})$$

Biosorpční izotermu získáme jako závislost rovnovážné koncentrace kovu  $c_f$  na specifické sorpci  $q$ . Strmost křivky nám vypovídá o afinitě kovu k použité biomase [14, 44].

### 3.2.1 Postup při měření biosorpce

Laboratorní nádoby (kádinky, pipety, vzorkovnice, baňky atd.) musí být předem vyčištěné v 5% kyselině dusičné a poté opláchnuty v destilované vodě. Čistota nádob je velmi důležitá. Nádoby nesmí být kontaminovány jinými kapalinami, prachem, nečistotami či kontaminovaným vzduchem. Důležité je také dodržet přesné objemy vzorků [45]. Biosorpce Cr (VI) se měřila na magnetickém míchadle a třepačce pro zjištění nejúčinnějšího přístroje.

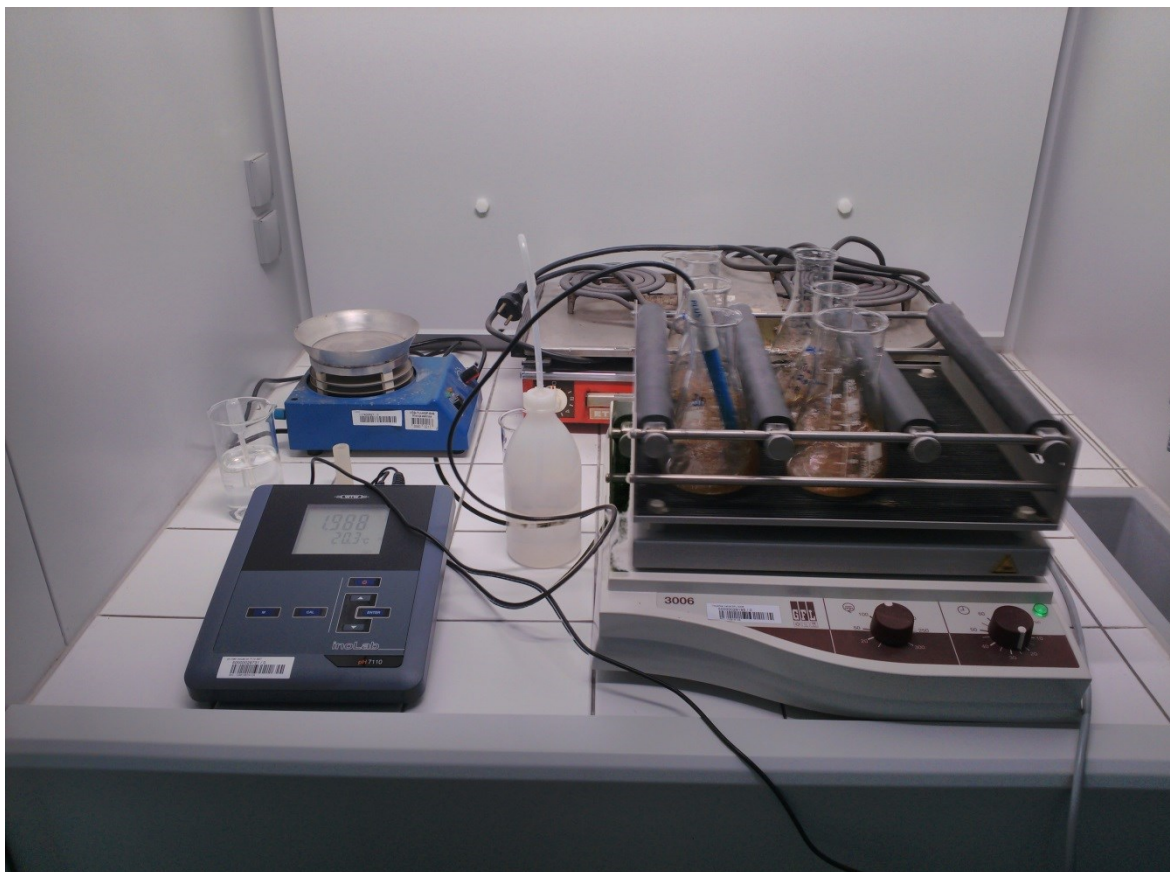
Nejprve byl připraven zásobní roztok o koncentraci 1000 mg/l rozpuštěním 0,28295 g  $K_2Cr_2O_7$  v 100 ml destilované vody. Z něj se následně připravilo 6 vzorků o koncentraci 100 mg/l chromitých iontů rozpuštěním 10ml zásobního roztoku ve 100 ml baňce doplněním destilovanou vodou. Doba, po kterou se vzorky odebíraly, byla 5, 10, 20, 30, 60 a 120 minut. Roztoky o jednotlivých koncentracích byly přelity do 250 ml Erlenmeyerových baněk a míchány na magnetickém míchadle při 220 otáčkách za minutu

a na třepačce vratné GFL 3006 při 150 kmitech za minutu. Jejich pH se upravilo na požadovanou hodnotu, v našem případě při hodnotě pH 2, 3, 4 přidavkem činidel NaOH ( $c=0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ ) a HCl ( $c=0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ ) pomocí mikropipet s rozlišením 10-1000  $\mu\text{l}$ . Po úpravě pH se odebralo 25 ml vstupního vzorku charakterizující vstupní koncentraci Cr(VI). Vzorky byly analyzovány na spektrofotometru DR6000 verze 1.03 spektrofotometrickou metodou dle normy ČSN ISO 11083 (75 7424) Jakost vod – Stanovení chromu (VI) – Spektrofotometrická metoda s 1,5- difenylkarbazidem. Tyto vzorky reprezentují vstupní koncentraci bez přidavku biosorbentu a jsou označovány jako ci.

Poté byl přidán biosorbent o koncentraci 10 g/l. Roztoky byly opět míchány na magnetickém míchadle při 220 otáčkách za minutu a třepačce o 150 kmitech za minutu. Bylo měřeno a udržováno pH na požadovaných hodnotách (pH 2, 3, 4) přidavkem činidel NaOH( $c=0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ ) a HCl ( $c=0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ ) pomocí mikropipet s rozlišením 10-1000 $\mu\text{l}$ . Celý proces biosorpce trval 2 hodiny odebráním posledního vzorku charakterizujícího dobu 120minutové sorpce. Poté byly roztoky i s biomasou přefiltrován přes filtr se záchytem částic 20-25  $\mu\text{m}$  do čisté vzorkovnice a byly analyzovány na spektrofotometru DR6000 verze 1.03 spektrofotometrickou metodou dle normy ČSN ISO 11083 (75 7424). Tyto vzorky reprezentují výstupní koncentraci cf po biosorpci iontů Cr (VI) z vodných roztoků na poloprovozní rostlinný aktivovaný biosorbent *Reynoutria japonica*. Vzorky byly měřeny 2x na každém přístroji a při uvedených hodnotách pH.

### 3.3 Příprava modelových roztoků

Zásobní roztok chromitých iontů o koncentraci 1000 mg/l byl připraven rozpuštěním 0,28295g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ve 100 ml destilované vody. Dále byly připraveny roztoky o požadovaných koncentracích 10; 25; 50; 75; 100 a 200 mg/l odpipetováním 1; 2,5; 5; 7,5; 10 a 20 ml zásobního roztoku a doplněním na 100 ml destilovanou vodou. Vzorky se upravily na hodnotu pH 2 a 3. Proces probíhal na třepačce po dobu 30 minut. Poté se vzorky opět přefiltrovaly a ihned analyzovaly na spektrofotometru DR6000 verze 1.03 spektrofotometrickou metodou dle normy ČSN ISO 11083 (75 7424). Získaná data se pak vložila do programu MS Excel a z nich se pak sestrojily grafy a modely závislostí.



Obrázek 2 Ukázka biosorpce PAB 0,5 při udržované hodnotě pH 2 na třepačce (foto: Šimeček 2015)

### 3.3.1 Matematické modelování

Sorpční rovnováhu můžeme popsat pomocí matematických modelů. Ve studiích biosorpce se používají dva modely- Langmuirův a Freundlichův. Oba modely se dají aplikovat pouze při konstantním pH.

#### Langmuirova adsorpční isoterma

Langmuirův model předpokládá, že všechna vazebná místa jsou prázdná a místa sousední se neovlivňují. Rychlost adsorpce závisí na koncentracích rozpuštěné látky a počtu volných míst [12, 14, 45,]. Langmuirova rovnice má tvar[12]:

**Rovnice 2 Langmuirova rovnice adsorpční isotermy[12]**

$$q = q_{\max} b c / (1 + b c)$$

Langmuirova rovnice je použitelná pro analytické vyjádření adsorpční isotermy pokud vyneseny body můžeme proložit přímkou,  $q_{\max}$  a  $b$  může být determinováno z lineárního



tvaru v souřadnicích ( $cf/q$  vs.  $cf$ ) pro Langmuira 1 nebo ( $1/q$  vs.  $cf$ ) pro Langmuira 2 [12, 14, 46, 48].

### Freundlichova adsorpční isoterma

Freundlichova adsorpční isoterma platí, pokud jsou adsorpční místa navzájem ekvivalentní, tudíž pokud je povrch heterogenní. Adsorbované částice se nesmí ovlivňovat a musí mít aktivní místa rozložena podle adsorpčních tepel [12, 14, 46, 48]. Freundlichova isoterma má tvar:

**Rovnice 3 Freundlichova rovnice adsorpční isotermy**

$$q = k/cf^{1/n}$$

Pro zpracování dat je vhodné zlogaritmovat lineární tvar Freundlichovy rovnice na:

**Rovnice 4 Lineární tvar Freundlichovy adsorpční isotermy**

$$\log q = 1/n \log(cf) + \log(k)$$

Vynesením  $\log(q)$  proti  $\log(cf)$  dostaneme přímku se sklonem  $1/n$  a průnikem v  $\log(k)$  [12, 14, 47].

## 3.4 Desorpce iontů Cr (VI)

Měření desorpce je založeno na sledování nárůstu koncentrace kovu v desorpčním činidle. Z výsledných hodnot koncentrace kovu se vypočítává desorpce  $q_D$  a desorpční poměr kovu  $D$  [12, 14].

### 3.4.1 Postup při měření desorpce

Po biosorpci se přefiltrovaná nasorbovaná biomasa sušila při teplotě 25°C po dobu několika dnů. Vysušené vzorky biosorbentu byly připraveny smícháním biomasy prvních a druhých stejných biosorpčních procesů o známých hmotnostech. Z těchto směsných vzorků byl navážen 1 g nasorbovaného biosorbentu a byl podroben desorpci [14, 46].

Desorpční roztok  $H_2SO_4$  byl připraven o koncentraci 0,2 M. Samotný proces desorpce probíhal v 0,05 l Erlenmeyerových baňkách, kde byl nasypán 1 g nasorbovaného biosorbentu. Směs se míchala po dobu 60 minut na magnetickém míchadle tak, aby se neusazovala na dně ani neplavala na hladině [12, 14].

Po ukončeném hodinovém míchání se směs přefiltrovala přes filtrační papír a 20 ml filtrátu se jímalo do vzorkovnice a poté se analyzoval na spektrofotometru DR6000 verze 1.03 spektrofotometrickou metodou dle normy ČSN ISO 11083 (75 7424) Jakost vod – Stanovení chromu (VI) – Spektrofotometrická metoda s 1,5- difenylkarbazidem [12, 14].

Výpočet desorpce  $q_D$  hodnotí množství desorbovaných iontů z 10 gramu biosorbentu a vypočítá se podle obecné rovnice [12, 14]:

**Rovnice 5 Desorpce**

$$q_D = \frac{V_D(c_D - C_C)}{m}$$

Desorpční poměr kovu se vypočítá jako podíl množství kovu desorbovaného k množství kovu adsorbovaného vynásobený 100 [12, 14].

**Rovnice 6 Desorpční poměr kovu**

$$D = \frac{c_D}{c_i} 100$$

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

V této kapitole jsou uvedeny výsledky a diskuze z měření biosorpce iontů Cr(VI) z vodných roztoků na poloprovozní aktivovaný rostlinný biosorbent PAB připravený z rostliny *Reynoutria japonica*. Výsledky reprezentují tabulky a grafy, které jsou patřičně okomentovány pro všechny hodnoty pH u obou přístrojů a pro biosorbent a jsou doplněny matematickými modely.

### 4.1 Kinetika biosorpce Cr(VI)

V odborných člancích a v předchozích kapitolách jsme se dočetli, že nejvhodnější hodnoty pH pro biosorpci Cr (VI) jsou od 1 do 4. Výzkum probíhal v rozmezích hodnot pH od 2 do 4 kvůli vysokému objemu 0,1 M HCl, který by se musel do roztoku přidat, aby se hodnota pH snížila na hodnotu 1.

#### 4.1.1 Biosorpce na magnetickém míchadle

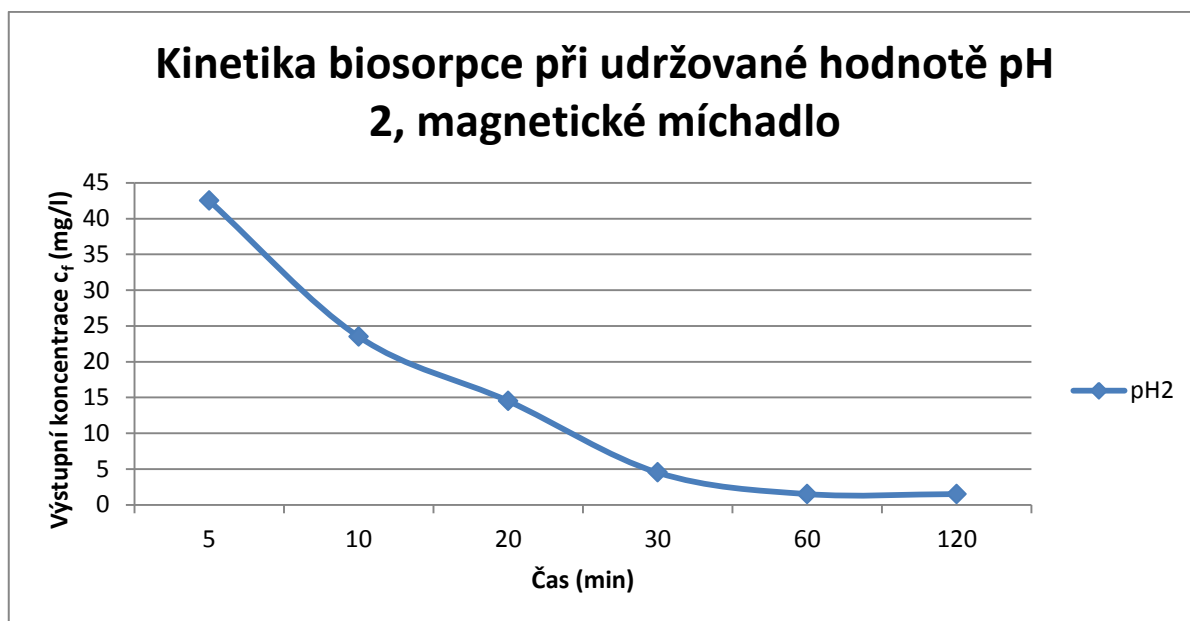
Magnetické míchadlo bylo nastaveno na 220 otáček/min. Sorbent se při této rychlosti neusazoval na dně ani neplaval na hladině, ale ideálně se míchal s roztokem.

#### Biosorpce při udržované hodnotě pH 2

Při hodnotě pH 2 byly výsledky nejlepší. Potvrzují to i výzkumy, které tvrdí, že biosorpce iontů Cr (VI) je nejúčinnější v co nejnižší hodnotě pH. Z tabulky č. 6 a grafu č. 1 lze konstatovat, že už po 5 minutách dosáhla sorpce 50% účinnosti a po půl hodině dokonce 95% účinnost.

Tabulka 6 Data z biosorpce na magnetickém míchadle při hodnotě pH 2

čas	ci	Vi	m	cf	q
5	125,5	0,1	1	42,5	8,3
10	125,5	0,1	1	23,5	10,2
20	125,5	0,1	1	14,5	11,1
30	125,5	0,1	1	4,5	12,1
60	125,5	0,1	1	1,5	12,4
120	125,5	0,1	1	1,5	12,4



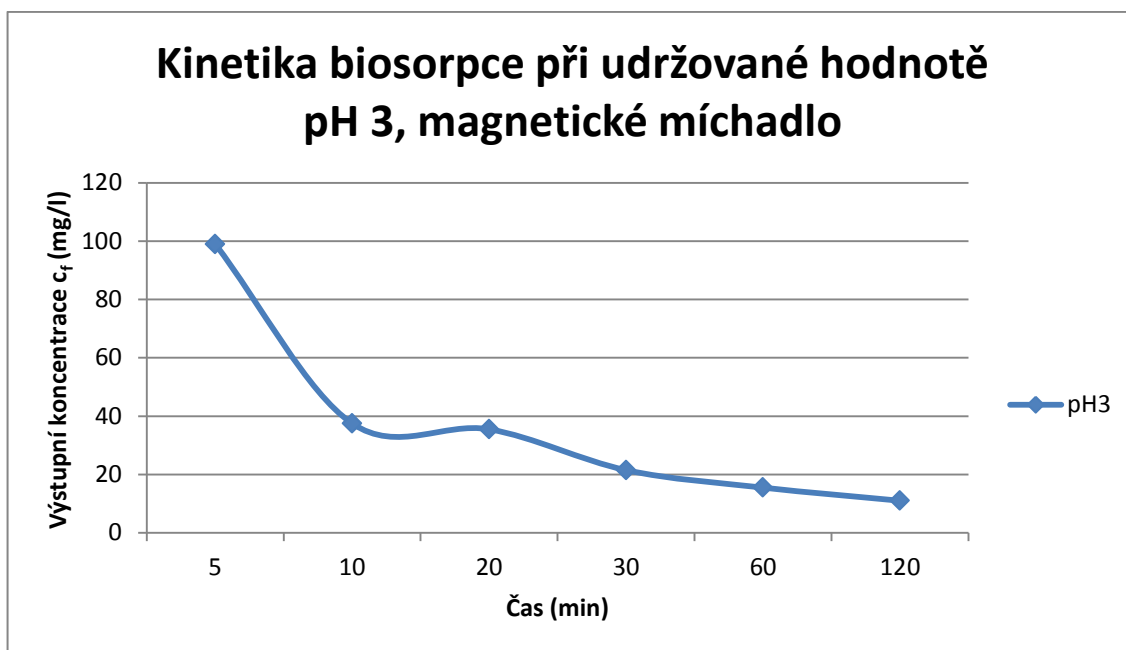
Graf 1 Závislost výstupní koncentrace na čase, magnetické míchadlo, pH 2

### Biosorpce při udržované hodnotě pH 3

Při hodnotě pH 3 se 50% účinnost sorpce projevila až po 20 minutách a po 2 hodinách dosáhla 90% účinnosti. Lze předpokládat, že hodnota pH 3 je taktéž účinná pro sorpci iontů Cr (VI). Z tabulky č. 7 lze vyčíst postupnou tendenci poklesu výstupní koncentrace a nárůstu specifické sorpce.

Tabulka 7 Data z biosorpce na magnetickém míchadle při hodnotě pH 3

Čas (min)	$C_i$ (mg/l)	$V_i$ (l)	$m$ (g)	$C_f$ (mg/l)	$q$ (mg/g)
5	125,5	0,1	1	99	2,65
10	125,5	0,1	1	37,5	8,8
20	125,5	0,1	1	35,5	9
30	125,5	0,1	1	21,5	10,4
60	125,5	0,1	1	15,5	11
120	125,5	0,1	1	11	11,45



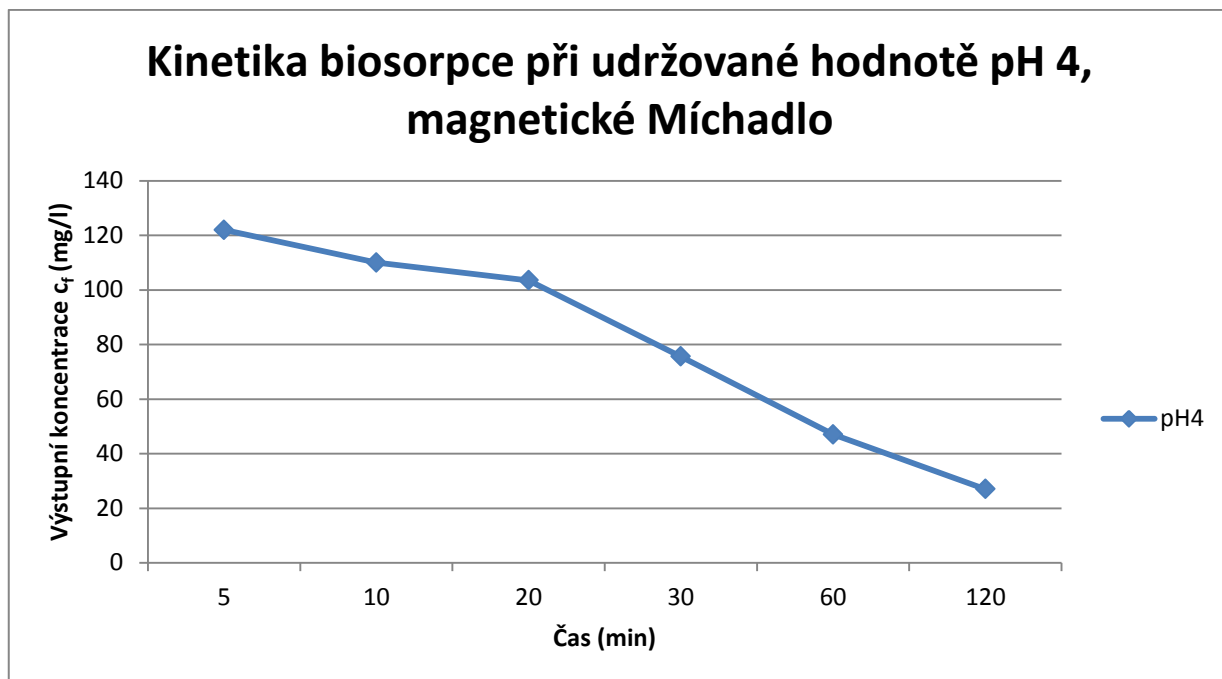
Graf 2 Závislost výstupní koncentrace na čase, magnetické míchadlo, pH 3

### Biosorpce při udržované hodnotě pH 4

Sorpce iontů Cr (VI) při hodnotě pH 4 už tak účinná nebyla. Z grafu lze vyčíst postupné snižování koncentrace iontů v roztoku. Hodnota pH 4 se nehodí pro sorpci při krátkém časovém intervalu, ale jak jde z tabulky č. 8 a grafu č. 3 vyčíst po dvouhodinovém míchání dosáhla účinnost sorpce přes 80 %. Lze tedy předpokládat postupné snižování koncentrace po delším míchání.

Tabulka 8 Data z biosorpce na magnetickém míchadle při hodnotě pH 4

Čas (min)	Ci (mg/l)	Vi (l)	m (g)	Cf (mg/l)	q (mg/g)
5	125,5	0,1	1	122	0,35
10	125,5	0,1	1	110	1,55
20	125,5	0,1	1	103,5	2,2
30	125,5	0,1	1	75,6	4,99
60	125,5	0,1	1	47	7,85
120	125,5	0,1	1	27	9,85



Graf 3 Závislost výstupní koncentrace na čase, magnetické míchadlo, pH 4

#### 4.1.2 Biosorpce na třepačce vratné

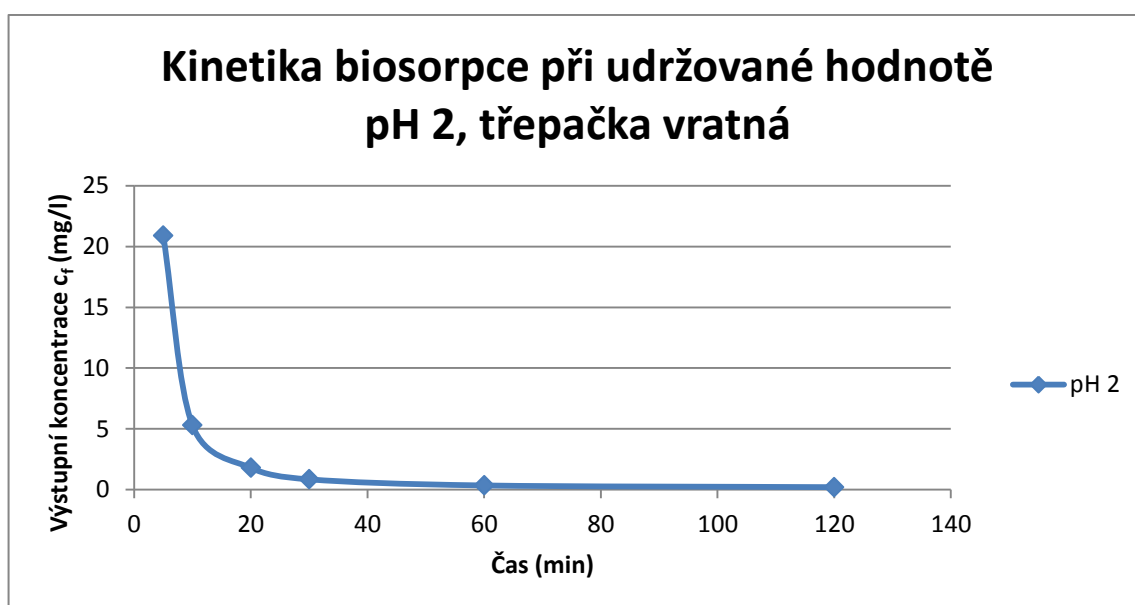
Třepačka byla nastavena na maximum 150 kmitů/min tak, aby se vzorek z baňky nevytlil. Sorbent se v baňce díky kmitavým pohybům přístroje dokonale s roztokem smíchal. Jelikož u hodnoty pH 4 na magnetickém míchadle vycházela nízká adsorpční účinnost, zkoumala se u třepačky jen hodnota pH 2 a 3.

#### Biosorpce při udržované hodnotě pH 2

V tabulce č. 4 nalezneme data změřená u sorpce při hodnotě pH 2. Koncentrace iontů se během 5 minut zmenšila o 70 %. Po 10 minutách o 90 % a dál se snižovala až k úplné sorpci. Lze tedy konstatovat vysokou účinnost jak přístroje, tak značné závislosti na hodnotě pH. Graf 4 je názorným příkladem až modelovým vzorkem díky jeho plynulému průběhu.

Tabulka 9 Data z biosorpce na třepačce při hodnotě pH 2

Čas (min)	Ci (mg/l)	Vi (l)	m (g)	Cf (mg/l)	q (mg/g)
5	125,5	20,9	0,1	1	10,46
10	125,5	5,3	0,1	1	12,02
20	125,5	1,8	0,1	1	12,37
30	125,5	0,85	0,1	1	12,465
60	125,5	0,35	0,1	1	12,515
120	125,5	0,21	0,1	1	12,529



Graf 4 Závislost výstupní koncentrace na čase, třepačka, pH 2

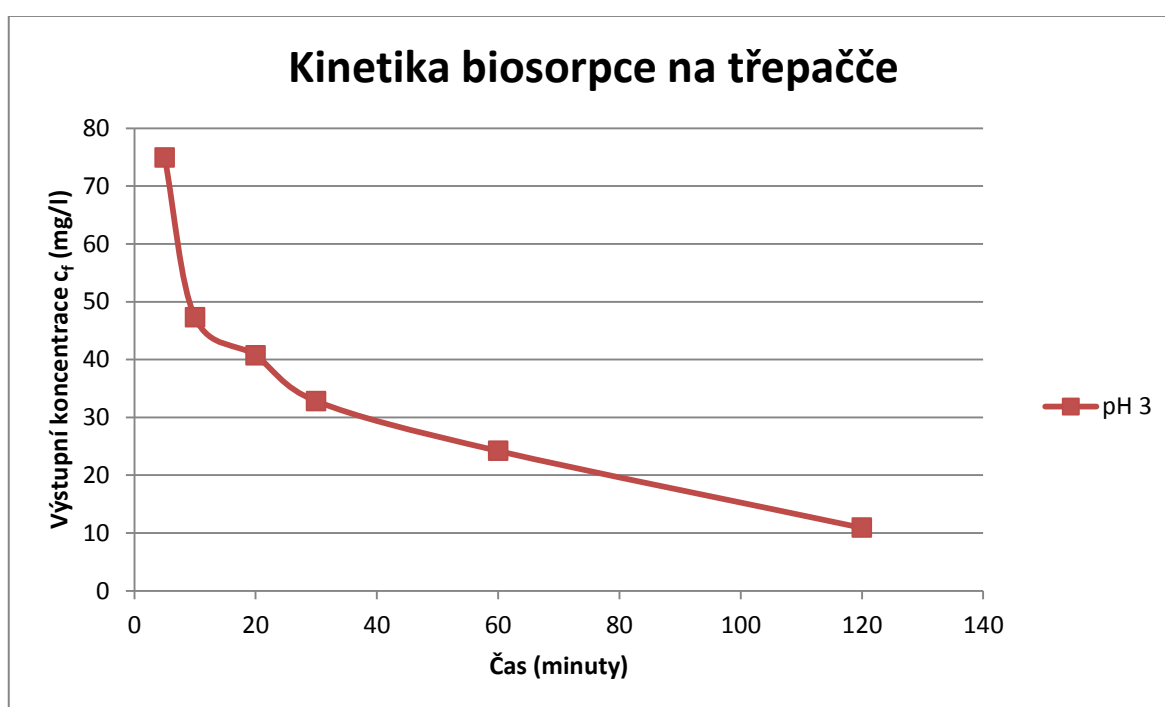
### Biosorpce při udržované hodnotě pH 3

Tabulka č. 10 udává průměrné hodnoty naměřené u biosorpce při udržované hodnotě pH 3. Z grafu č. 5 lze vidět menší pokles koncentrace než při hodnotě pH 2. Sorpce i přesto dokazuje velice dobré účinnosti a dosahuje k 90 %.



Tabulka 10 Data z biosorpce na třepačce při hodnotě pH 3

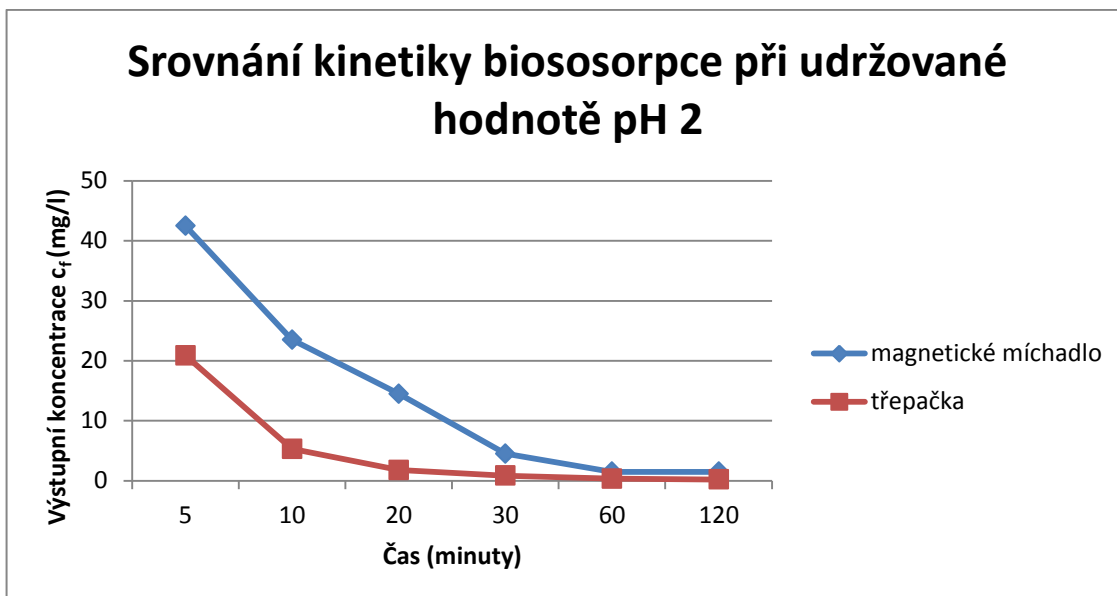
Čas (min)	Ci (mg/l)	Vi (l)	m (g)	Cf (mg/l)	q (mg/g)
5	125,5	74,9	0,1	1	5,06
10	125,5	47,3	0,1	1	7,82
20	125,5	40,7	0,1	1	8,48
30	125,5	32,8	0,1	1	9,27
60	125,5	24,2	0,1	1	10,13
120	125,5	10,9	0,1	1	11,46



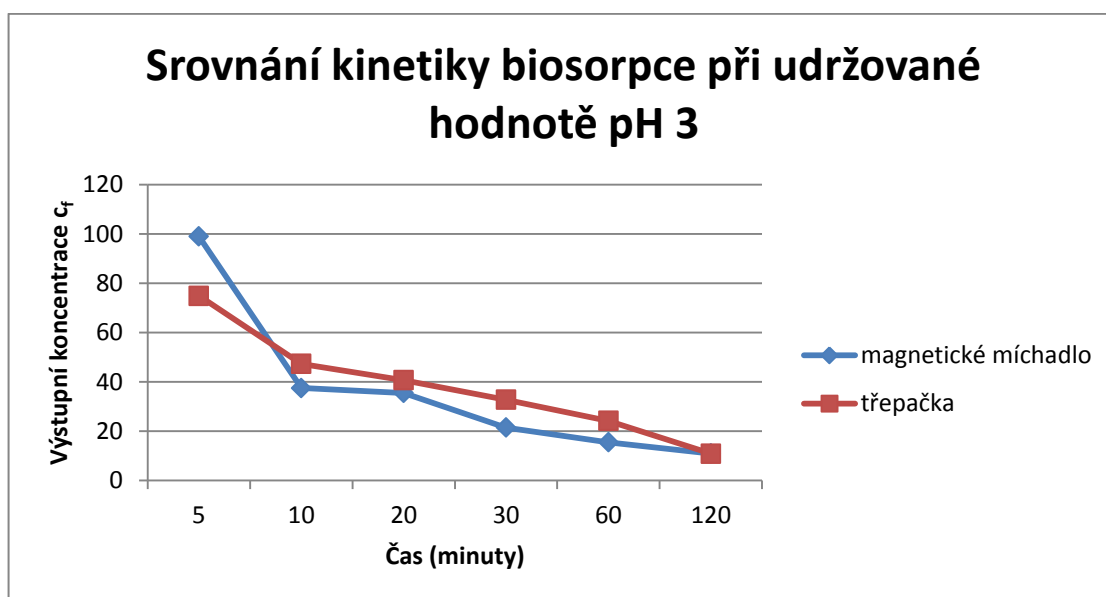
Graf 5 Závislost výstupní koncentrace na čase, třepačka, pH 3

#### 4.1.3 Srovnání

Výzkum biosorpce iontů Cr (VI) ukázal, že nejvhodnější přístroj pro sorpci je třepačka a nejvhodnější hodnota pH 2. Oba přístroje vykazují vysokou až 90% účinnost, u třepačky až 99%. U hodnoty pH 3 se ukázal jako nejvhodnější přístroj magnetické míchadlo, avšak konečná koncentrace iontů Cr (VI) u posledního vzorku po dvouhodinovém míchání byla obdobná.

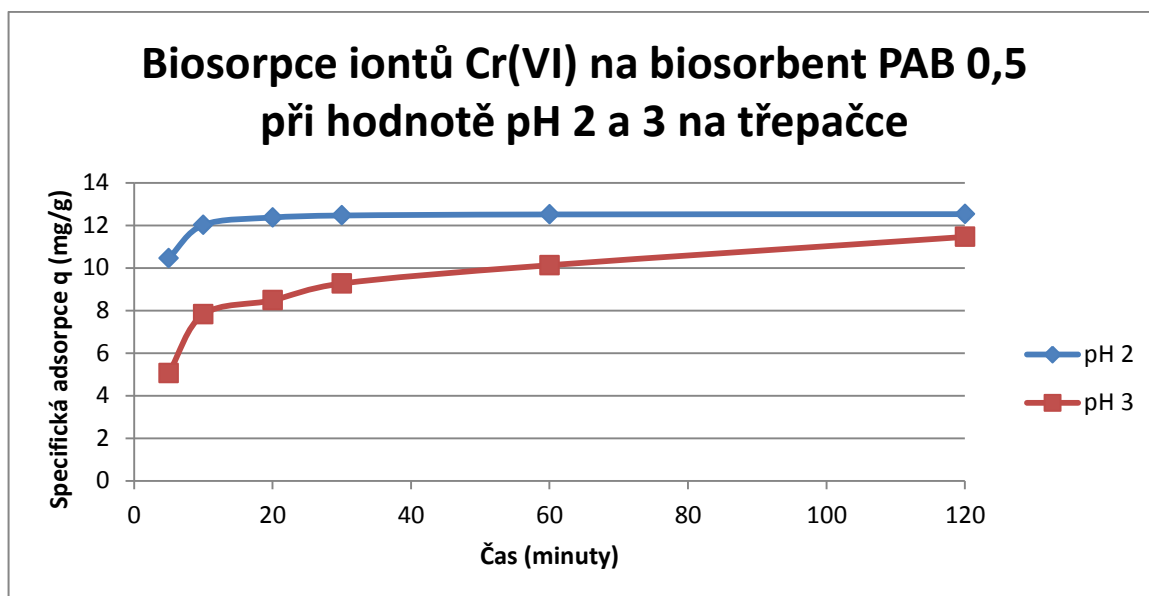


Graf 6 Srovnání závislosti výstupní koncentrace na čase, pH 2



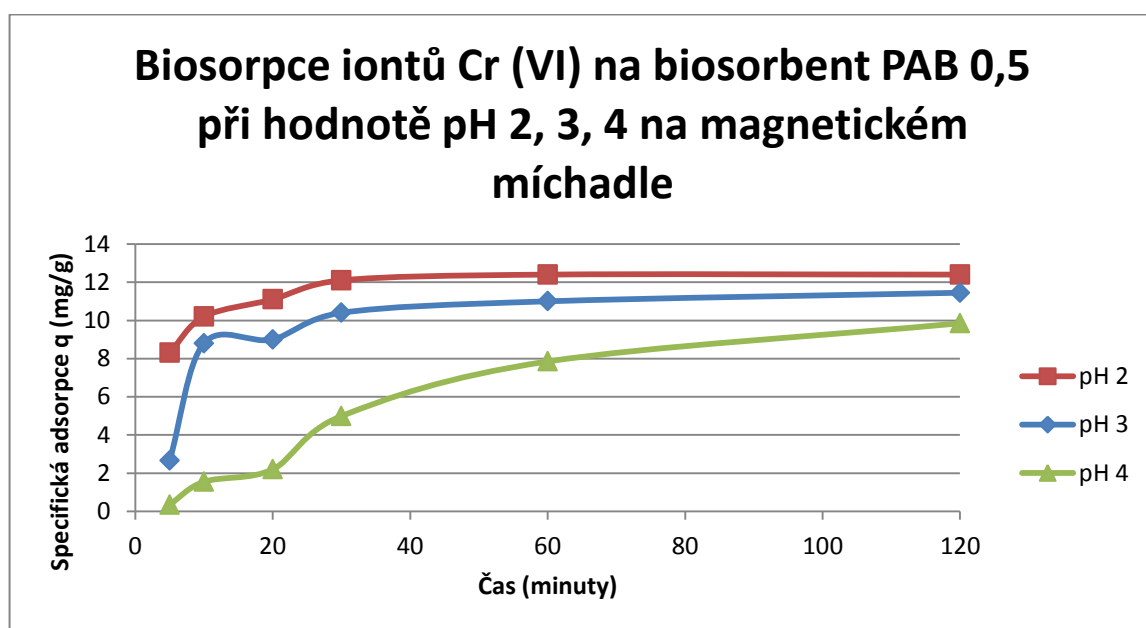
Graf 7 Srovnání závislosti výstupní koncentrace na čase, pH 3

Na grafu č. 8 pozorujeme, že u třepačky při hodnotě pH 2 byla dosažena biosorpční rovnováha po 10minutách, u hodnoty pH 3 nenastala biosorpční rovnováha ani po 120minutách.



Graf 8 Srovnání závislosti specifické adsorpce na čase, třepačka

Na grafu č. 9 pozorujeme sorpční isotermy u magnetického míchadla. Při hodnotě pH 2 byla dosažena sorpční rovnováha po 30minutách, kdežto u hodnot pH 3 a 4 nenastala rovnováha ani po 120minutách jako u třepačky.



Graf 9 Srovnání závislosti specifické adsorpce na čase, magnetické míchadlo

## 4.2 Biosorpce Cr (VI)- adsorpční isotermy

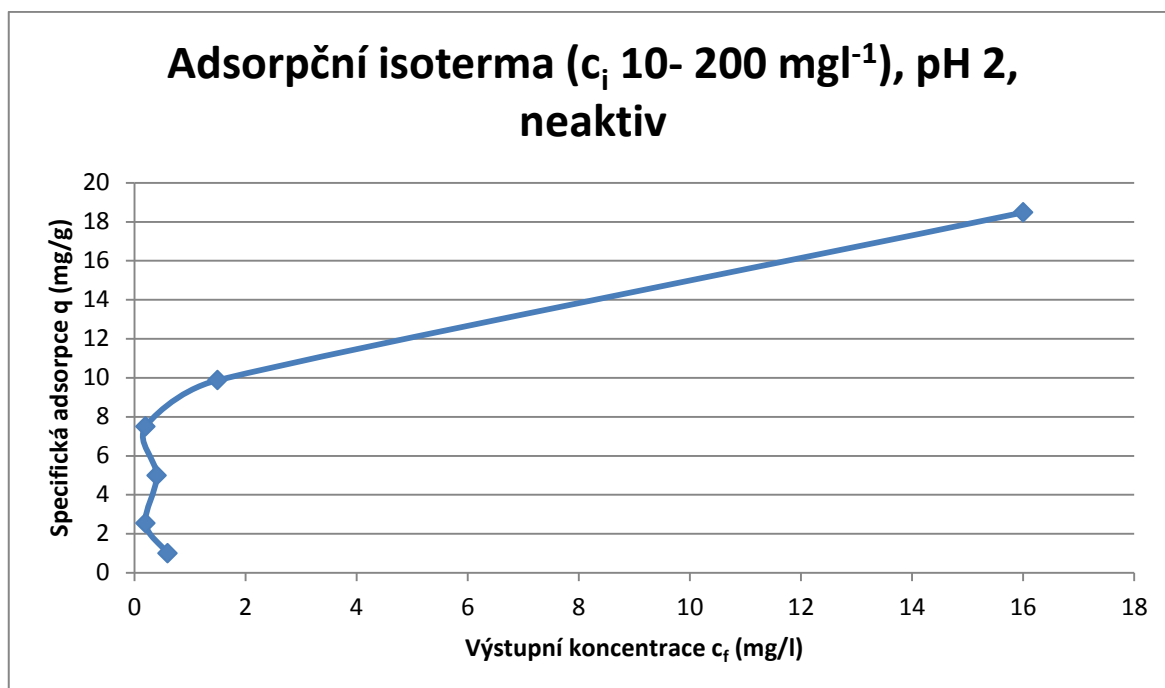
Biosorpce probíhala na třepačce při hodnotách pH 2 a 3 pomocí biosorbentu PAB 0,5 připraveného z rostliny *Reynoutria japonica* aktivované v 0,1 M HCl a neaktivované formě o koncentraci 10 g/l. Důvodem použití i neaktivované formy bylo zjistit, jak aktivace vzorku bude ovlivňovat průběh biosorpce a jak velký vliv na proces bude mít. Koncentrace roztoků byla 10; 25; 50; 75; 100 a 200 mg/l.

### 4.2.1 Adsorpční isotermy při hodnotě pH 2

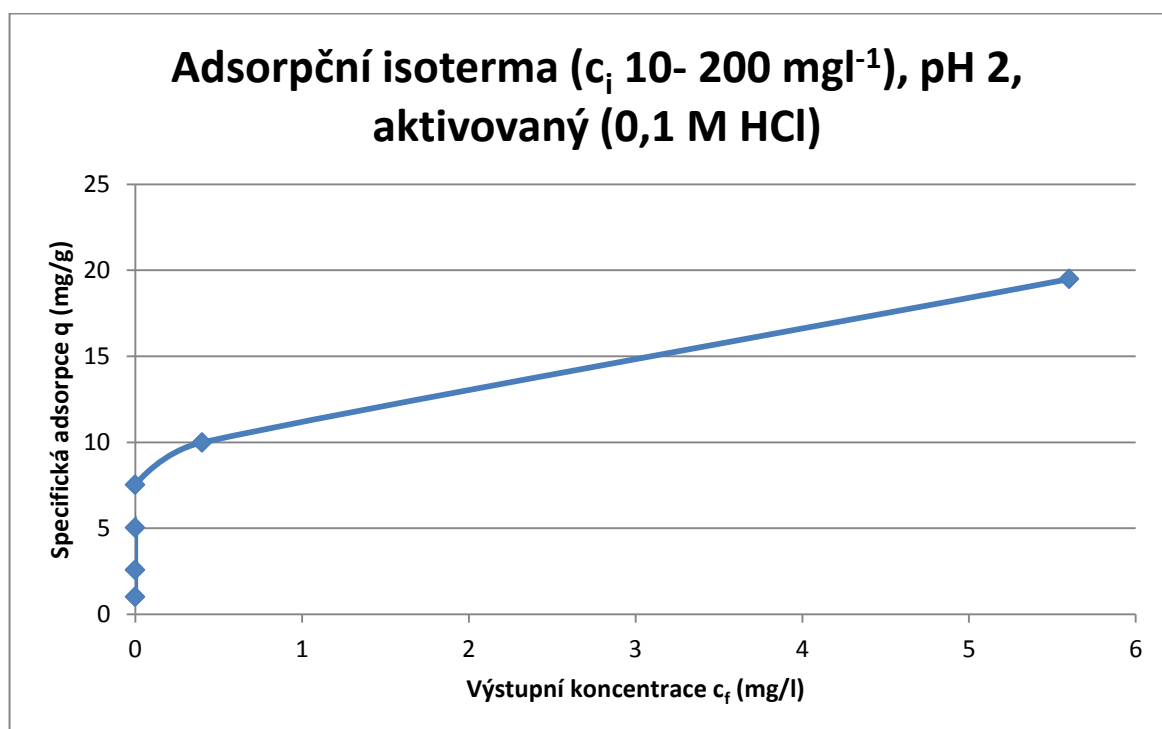
Tabulka č. 10 obsahuje data získaná u sorpce iontů Cr (VI) při hodnotě pH 2 u aktivovaného a neaktivovaného sorbentu. Graf č. 10 a 11 následně vykazuje křivku specifické adsorpce  $q$  na výstupní koncentraci  $c_f$ . Ani u obou dvou sorbentů nedošlo k dosažení biosorpční rovnováhy, proto doporučuji při dalším výzkumu použít roztoky o vyšší koncentraci než 200 mg/l.

Tabulka 11 Data modelových roztoků při hodnotě pH 2 pro aktivovaný a neaktivovaný biosorbent

pH 2 neaktiv				
Ci (mg/l)	Cf (mg/l)	V (l)	m (g)	q (mg/g)
10,6	0,6	0,05	0,5	1
25,6	0,2	0,05	0,5	2,54
50,3	0,4	0,05	0,5	4,99
75,2	0,2	0,05	0,5	7,5
100,3	1,5	0,05	0,5	9,88
200,8	16	0,05	0,5	18,48
pH 2 aktiv				
Ci (mg/l)	Cf (mg/l)	V (l)	m (g)	q (mg/g)
10,2	0	0,05	0,5	1,02
25,8	0	0,05	0,5	2,58
50,4	0	0,05	0,5	5,04
75,2	0	0,05	0,5	7,52
100,3	0,4	0,05	0,5	9,99
200,5	5,6	0,05	0,5	19,49



Graf 10 Adsorpční isoterma,  $c_i$  (10- 200 $\text{mg/l}$ ), neaktivovaný biosorbent z rostliny *Reynoutria japonica*, udržovaná hodnota pH 2



Graf 11 Adsorpční isoterma,  $c_i$  (10- 200 $\text{mg/l}$ ), aktivovaný (0,1 M HCl) biosorbent z rostliny *Reynoutria japonica*, udržovaná hodnota pH 2

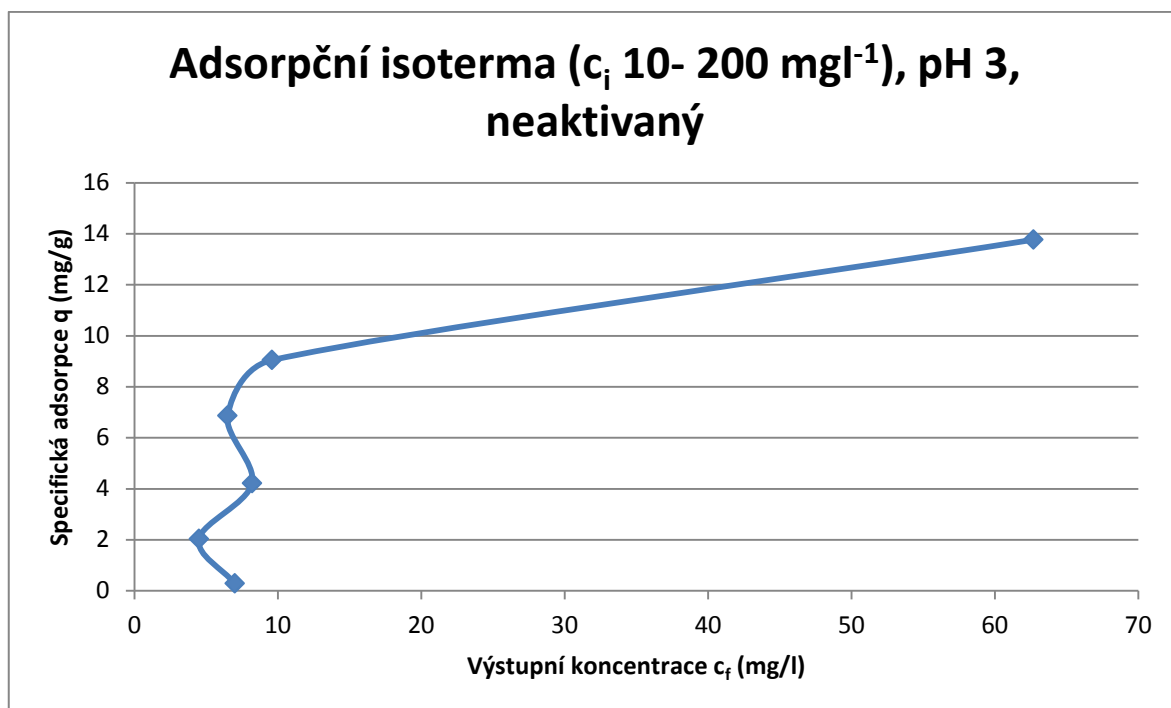
#### 4.2.2 Adsorpční isotermy při hodnotě pH 3

Tabulka 12 obsahuje data modelových roztoků při udržované hodnotě pH 3. Sorpce probíhala u vzorků od 10 do 200 mg/l. Z grafů je patrné, že i u hodnoty pH 3 nedošlo k biosorpční rovnováze, tudíž pro příští výzkum by bylo vhodné použít i roztoky o vyšší koncentraci.

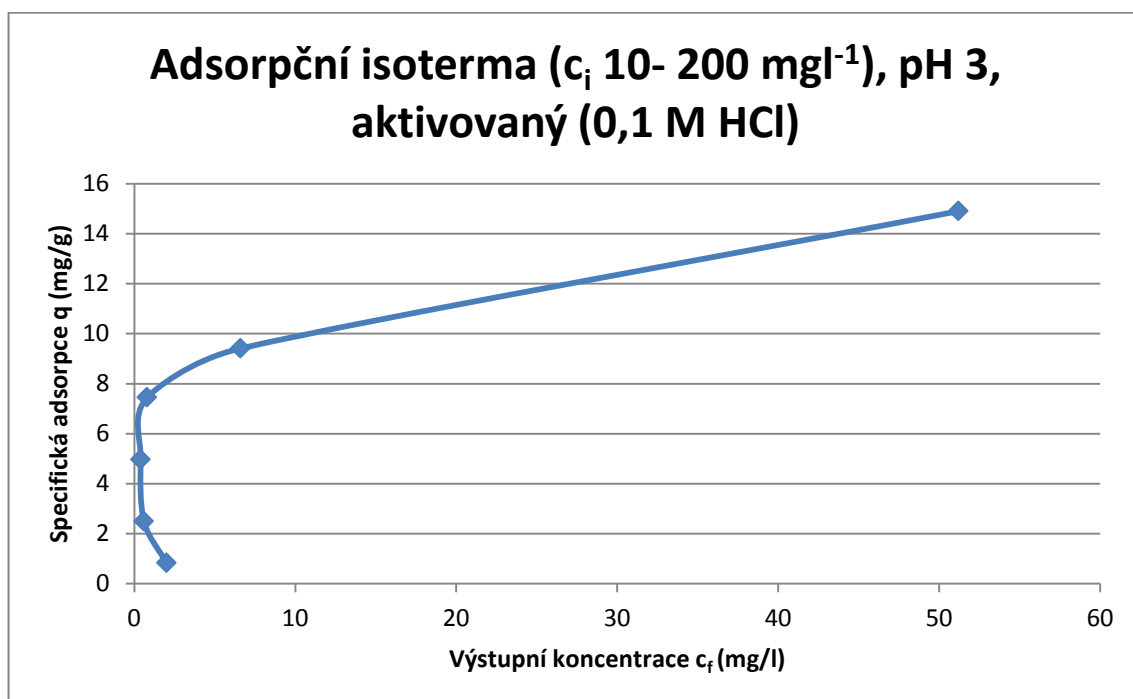
Tabulka 12 Data modelových roztoků při hodnotě pH 3 pro aktivovaný a neaktivovaný biosorbent

pH 3 neaktiv				
Ci (mg/l)	Cf (mg/l)	V (l)	m (g)	q (mg/g)
9,9	7	0,05	0,5	0,29
24,8	4,5	0,05	0,5	2,03
50,3	8,2	0,05	0,5	4,21
75,2	6,5	0,05	0,5	6,87
100,1	9,6	0,05	0,5	9,05
200,4	62,7	0,05	0,5	13,77
pH 3 aktiv				
Ci (mg/l)	Cf (mg/l)	V (l)	m (g)	q (mg/g)
10,3	2	0,095	0,95	0,83
25,6	0,6	0,095	0,95	2,5
50,1	0,4	0,095	0,95	4,97
75,3	0,8	0,095	0,95	7,45
100,7	6,6	0,095	0,95	9,41
200,2	51,2	0,095	0,95	14,9

Na grafech č. 12 a 13 vidíme podobný průběh adsorpčních isoterm. Podle strmosti křivky u aktivované formy, lze konstatovat nastolení biosorpční rovnováhy později, tedy že by aktivovaná forma dokázala lépe sorbovat i roztoky o vyšší koncentraci než 200 mg/l.



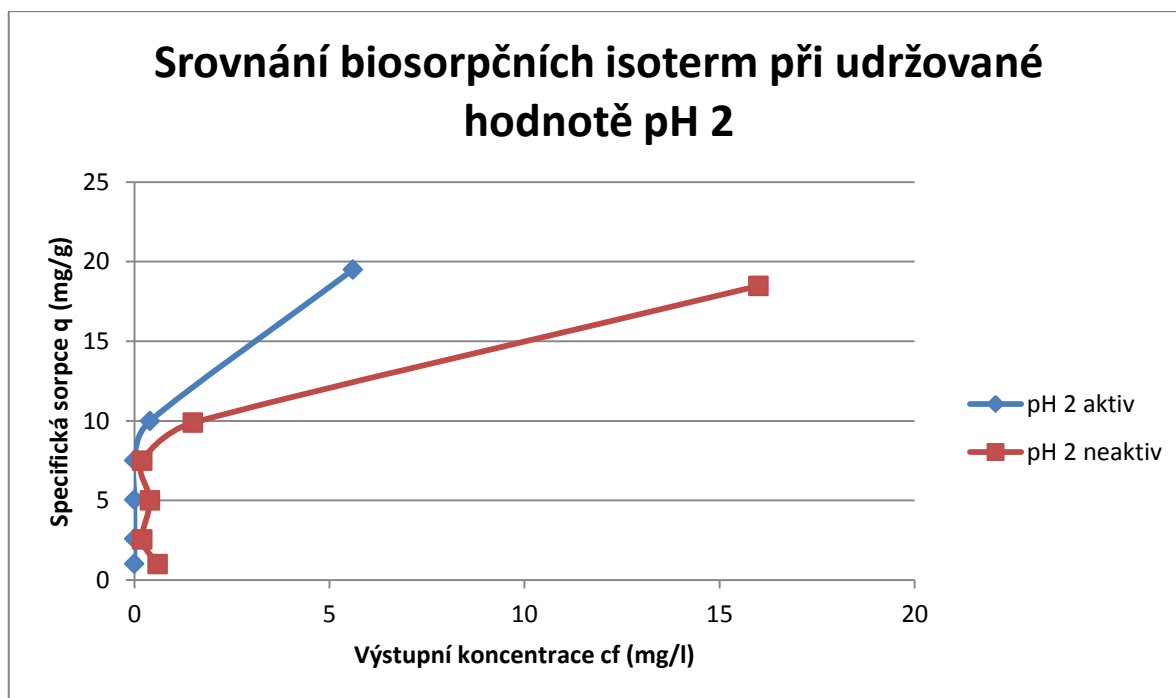
Graf 12 Adsorpční isoterma,  $c_i$  (10- 200 $\text{mg/l}$ ), neaktivovaný biosorbent z rostliny *Reynoutria japonica*, udržovaná hodnota pH 3



Graf 13 Adsorpční isoterma,  $c_i$  (10- 200 $\text{mg/l}$ ), aktivovaný (0,1 M HCl) biosorbent z rostliny *Reynoutria japonica*, udržovaná hodnota pH 3

### 4.2.3 Srovnání

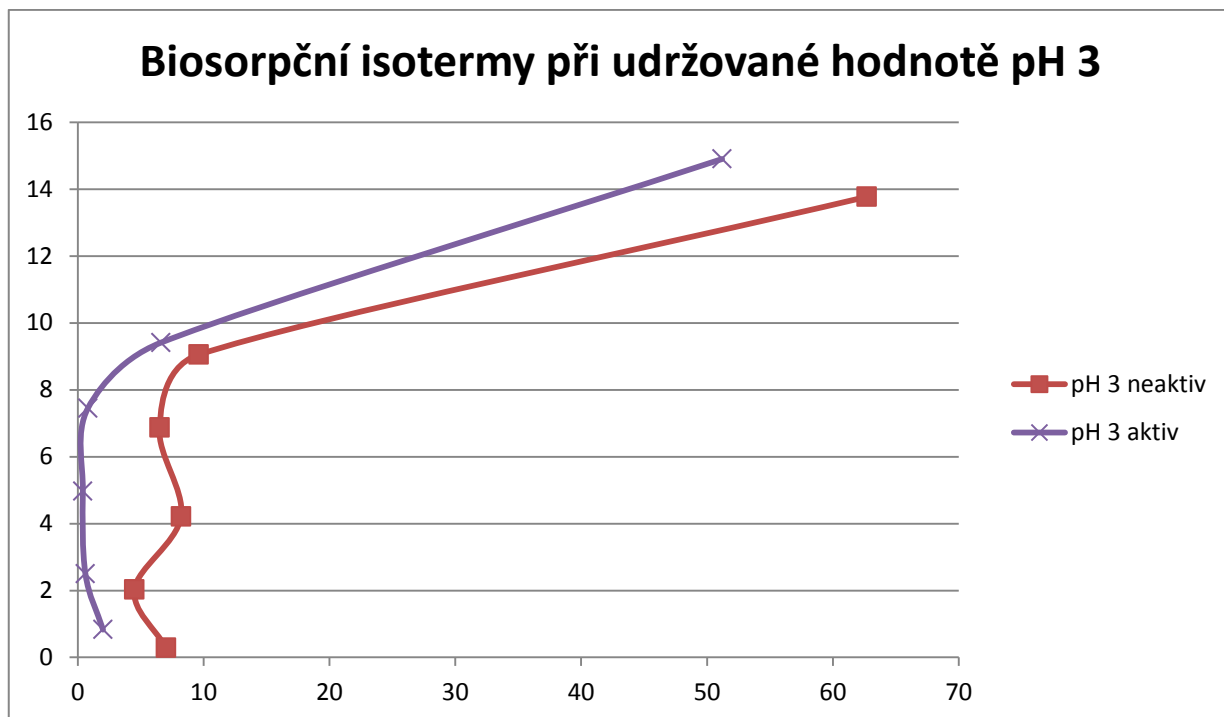
Z grafu 14 je patrné, že biosorbent aktivovaný v 0,1 M HCl je účinnější než biosorbent neaktivovaný. Při nižších koncentracích roztoků lze vidět úplnou biosorpci u aktivovaného biosorbentu. Lze tedy říci, že účinnost aktivovaného sorbentu oproti neaktivovanému je až 50 %.



Graf 14 Srovnání biosorpčních isoterm při udržované hodnotě pH 2,  $c_i$  (10- 200 mg/l)

Na grafu 15 je účinnost neaktivované a aktivované verze sorbentu obdobná, i když u aktivovaného sorbentu lze vidět plynulejší průběh. Ani u jednoho ze vzorků nedošlo k biosorpční rovnováze, tedy pro příští výzkum bych doporučil použít vyšší koncentrace modelových roztoků.





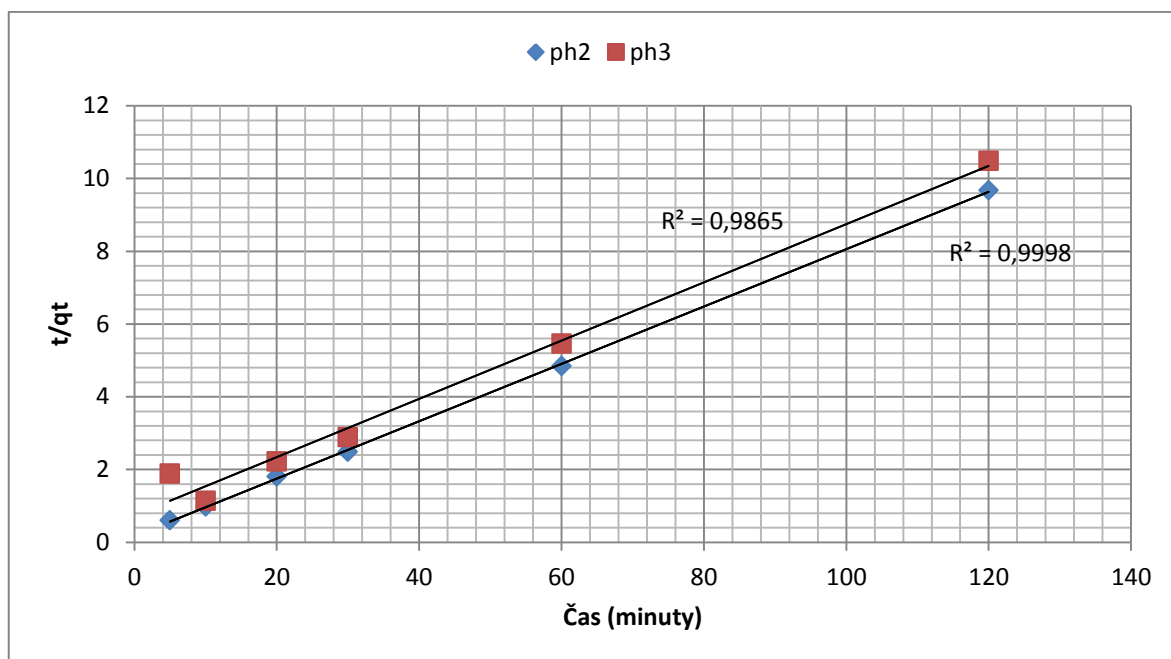
Graf 15 Srovnání biosorpčních isoterm při udržované hodnotě pH 3, ci (10- 200 mg/l)

Když shrneme biosorpci u obou udržovaných hodnot pH 2 a 3, všimneme si nepravidelností při průběhu sorpce, zejména při hodnotách modelových vzorků 25 a 50 mg/l. U těchto vzorků byla naměřená hodnota koncentrace iontů Cr (III) obdobná jako koncentrace iontů Cr (VI) před začátkem sorpce. Po uplynutí sorpce se hodnoty nijak nesnížily z důvodu nízkého pH, při kterém se ionty Cr (III) nesorbují.

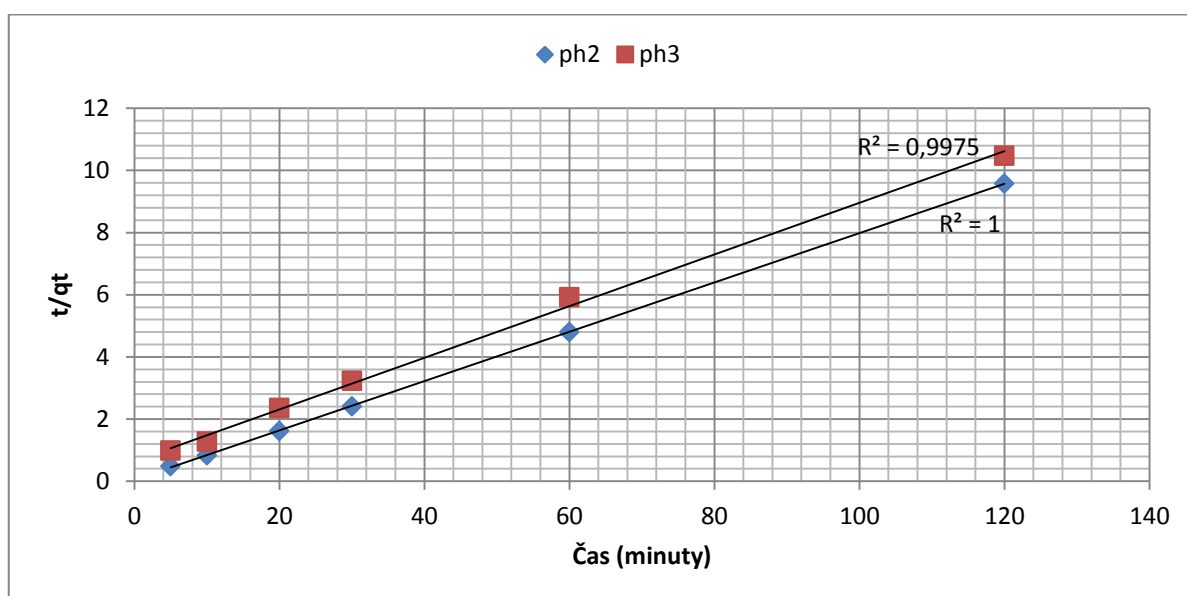
### 4.3 Kinetické modely

Pro stanovení kinetiky sorpce byl vybrán kinetický model pseudo druhého řádu.

Lineární závislost  $t/qt$  versus  $t$  pro biosorpci Cr (VI) pomocí biosorbentu z rostliny *Reynoutria japonica* při hodnotě pH 2 a 3 na přístrojích magnetické míchadlo a třepačka je patrná na grafu č. 16 a 17. Hodnota koeficientu korelace  $R^2$  byla u obou přístrojů i obou hodnot pH vysoká, dokonce u třepačky při hodnotě pH 2 se rovnal 1.



Graf 16 Kinetický model pseudo druhého řádu pro Cr (VI), *Reynoutria japonica*, koncentrace biomasy 10g/l, hodnota pH 2; 3, 25°C, Ci 125,5 mg/l, magnetické míchadlo



Graf 17 Kinetický model pseudo druhého řádu pro Cr (VI), *Reynoutria japonica*, koncentrace biomasy 10g/l, hodnota pH 2; 3, 25°C, Ci 125,5 mg/l, třepačka vratná

#### 4.4 Langmuirovy modely lineární regrese

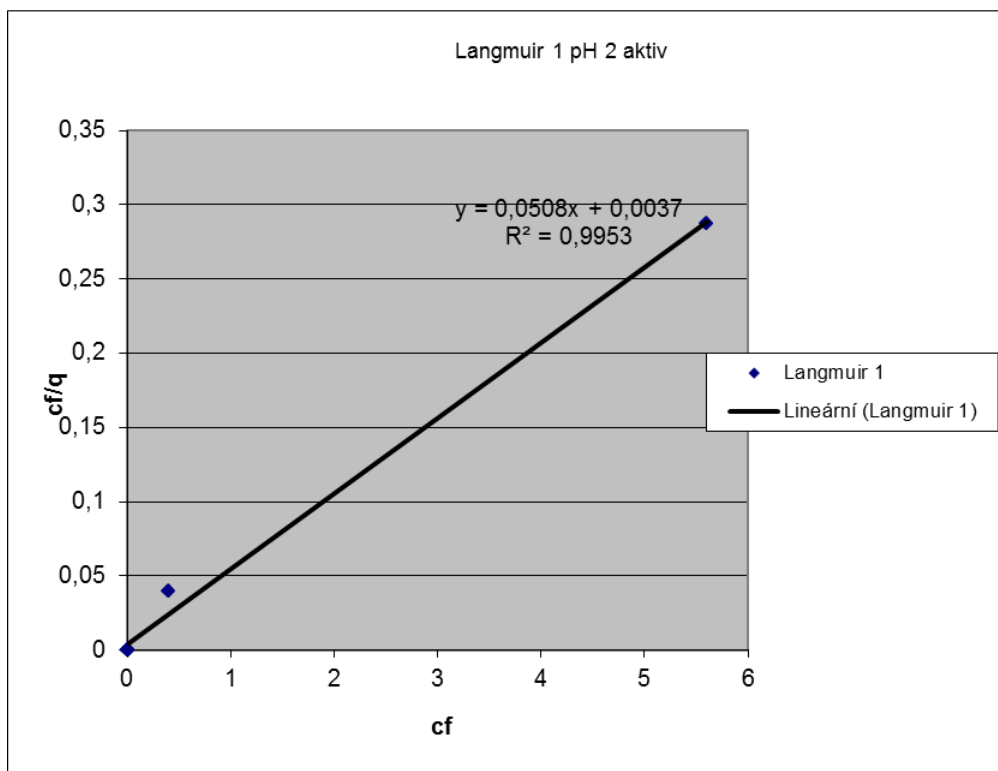
V tabulce 13 a 14 jsou uvedeny data Langmuirových modelů lineární regrese pro poloprovozně aktivovaný (0,1 M HCl) a neaktivovaný biosorbent PAB 0,5 připravený z rostliny *Reynoutria japonica* při hodnotě pH 2 a 3.

#### 4.4.1 Langmuir 1

Z tabulky 13 je patrné, že hodnoty  $q_{\max}$ , tak konstanta  $b$ , která vyjadřuje afinitu sorbátu k sorbentu, se výrazně liší. Neoptimálnější hodnotu  $q_{\max}$  22,62 mg/g, s afinitou k Cr (VI) 0,2763 l/mg dosáhl biosorbent PAB 0,5 neaktivovaný v udržovaném pH 2. Koeficient korelace byl bohužel nízký 0,6453. U biosorpce na biomasu PAB 0,5 neaktivovanou při udržované hodnotě pH 3 byl koeficient korelace nízký, proto nelze vymodelovat Langmuirův model. Při biosorpci na biomasu PAB 0,5 aktivovanou v 0,1 M HCl při udržované hodnotě pH 2 dosáhlo  $q_{\max}$  19,68 mg/g s vysokou afinitou k Cr (VI) 13,729 l/mg a koeficientem korelace 0,9953. PAB 0,5 aktivovaný v 0,1 M HCl v udržované hodnotě pH 3 dosáhl podobné hodnoty koeficientu korelace jako PAB 0,5 neaktivovaný při udržované hodnotě pH 2. Hodnota koeficientu korelace  $R^2$  činila 0,6335, kdežto hodnota  $q_{\max}$  a konstanty  $b$  byla nižší.

Tabulka 13 Langmuirova isoterma lineární regrese model 1

Langmuirova isoterma lineární regrese			Model 1		
	Aktivace	pH	$q_{\max}$ (mg/g)	$b$ (l/mg)	$R^2$
PAB 0,5	0,1 M HCl	2	19,68	13,729	0,9953
PAB 0,5	-	2	22,62	0,2763	0,6453
PAB 0,5	0,1 M HCl	3	17,857	0,09523	0,6335
PAB 0,5	-	3	-34,245	-0,00464	0,0054



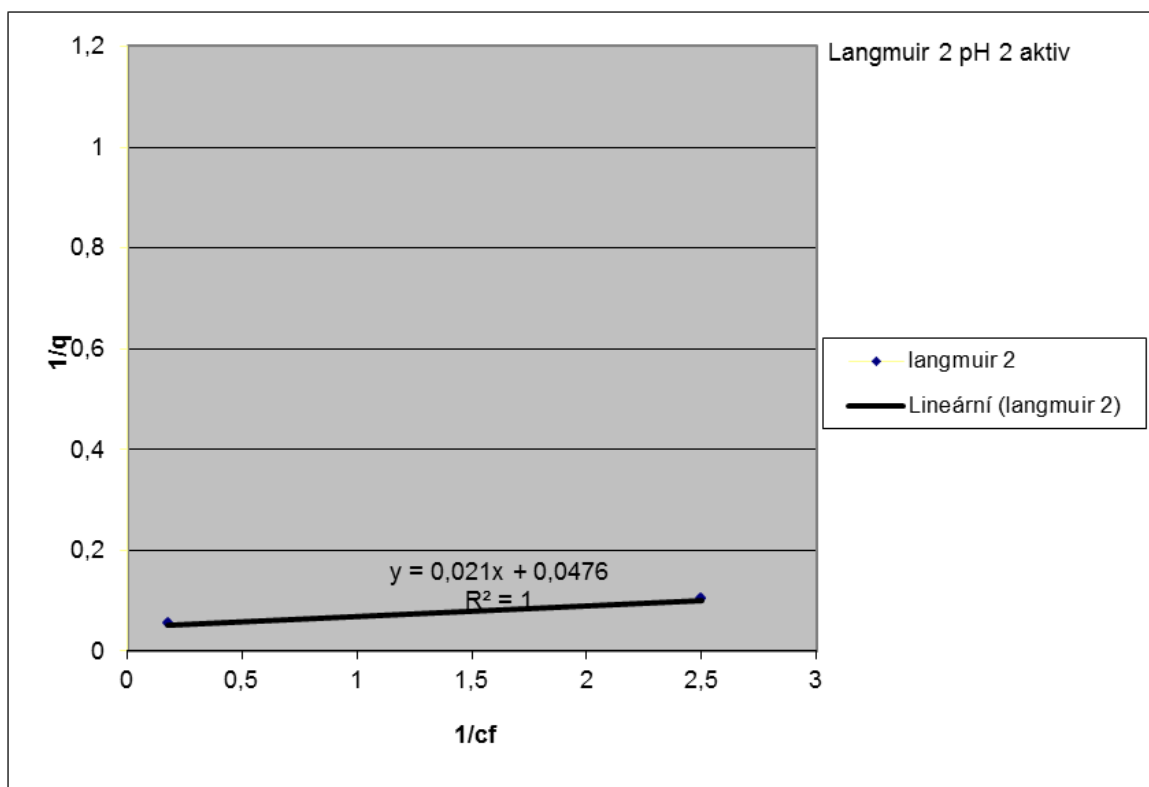
Graf 18 Langmuirův model 1 lineární regrese, PAB 0,5 aktivovaný v 0,1 M HCl, udržovaná hodnota pH 2

#### 4.4.2 Langmuir 2

U Langmuirového modelu 2 byly výsledky jednoznačnější. U biosorpce na PAB 0,5 aktivované v 0,1 M HCl při udržované hodnotě pH 2 byl koeficient korelace roven 1 s hodnotou  $q_{\max}$  21,008 mg/g a afinitou k Cr (VI) 2,2666 l/mg. Vysoká hodnota korelace byla dána tím, že při sorpci u koncentrací do 50 mg/l proběhla 100% sorpce, tudíž hodnoty výstupní koncentrace  $c_f$  se rovnaly 0. U ostatních biosorpcí z důvodu nízkého koeficientu korelace nešly vymodelovat Langmuirův model 2 lineární regrese. Dosažené výsledky jsou zpracovány v tabulce č. 14 a poté znázorněné na grafu č. 19.

Tabulka 14 Langmuirova isoterma lineární regrese model 2

Langmuirova isoterma lineární regrese			Model 2		
Aktivace	pH	$q_{\max}$ (mg/g)	b (l/mg)	$R^2$	
PAB 0,5	0,1 M HCl	2	21,008	2,2666	1
PAB 0,5	-	2	3,29	113,6666	0,0002
PAB 0,5	0,1 M HCl	3	2,54	-9,82	0,008
PAB 0,5	-	3	4,37828	0,055411	0,044



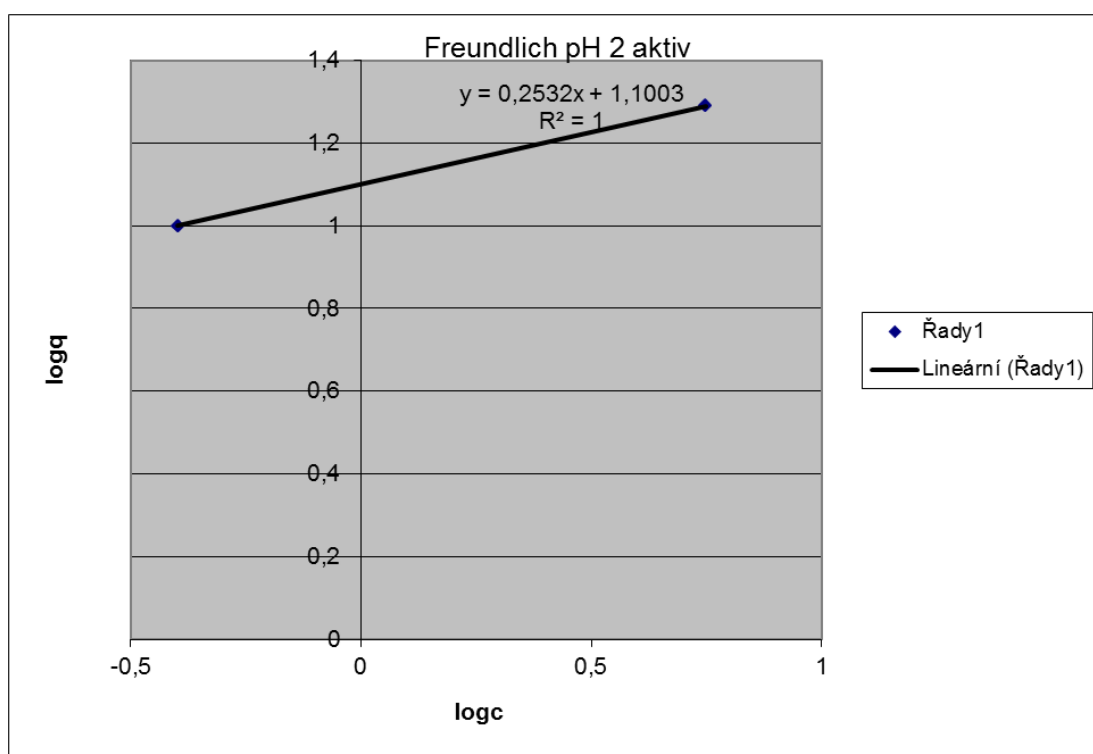
Graf 19 Langmuirův model 2 lineární regrese, PAB 0,5 aktivovaný v 0,1 M HCl, udržovaná hodnota pH 2

#### 4.5 Freundlichovy modely lineární regrese

V tabulce 15 jsou uvedeny hodnoty Freundlichova modelu lineární regrese. Z výsledku je patrné, že nejlepší byla biosorpce na PAB 0,5 aktivovaný v 0,1 M HCl při udržované hodnotě pH 2 s koeficientem korelace  $R^2$ , který činil 1. Adsorpční kapacita ( $k$ ) dosáhla 11,003 mg/g a afinita k Cr (VI) 3,9494 l/mg. U biosorpce na biomasu PAB 0,5 neaktivovanou při hodnotě pH 2, dále pak u PAB 0,5 aktivovanou v 0,1 M HCl při udržované hodnotě pH 3 a u PAB 0,5 neaktivovanou při hodnotě pH 3 nelze vymodelovat Freundlichovy modely lineární regrese z důvodu nízkého koeficientu korelace  $R^2$ .

Tabulka 15 Freundlichova isoterma lineární regrese

Freundlichova isoterma lineární regrese					
	Aktivace	pH	k (mg/g)	n (l/mg)	R <sup>2</sup>
PAB 0,5	0,1 M HCl	2	11,003	3,9494	1
PAB 0,5	-	2	7,466	2,6553	0,3629
PAB 0,5	0,1 M HCl	3	5,707	3,5348	0,2553
PAB 0,5	-	3	2,421	1,2562	0,283



Graf 20 Freundlichův model lineární regrese, PAB 0,5 aktivovaný v 0,1 M HCl, hodnota pH 2

## 4.6 Desorpce

Desorpce iontů Cr (VI) dosáhla maximální 3% účinnost. Z toho vyplývá, že mezi sorbentem a kovem dochází k chemisorpci, kdy se kov pevně naváže na povrch sorbentu. Dalším důvodem může být i prudká redukce iontů Cr (VI) na Cr (III).

## 5 ZÁVĚR

Problematika zabývající se odstraňováním kovů z odpadních vod patří mezi nejdiskutovanější záležitosti tohoto století. Jak se průmyslová výroba zvětšuje a také zdokonaluje, hledají se i nové metody, které by byly účinné, ale také ekonomicky výhodné a navíc šetrné k životnímu prostředí.

Mezi takové metody patří biosorpce, kterou se tato práce zabývá. Konkrétně na biosorpci iontů Cr (VI). Biosorpce je založena na izolování a zachytávání kovů pomocí neživé biomasy. Existuje mnoho biosorbentů a mnoho výzkumů zabývajících se vhodností jednotlivých biosorbentů na daný kov. Rozdělení těchto biosorbentů je velice složité, jelikož každý autor rozděluje dané sorbenty jinak. Nejčastěji se biosorbenty řadí na biosorbenty z hub, řas, sinic, mikrobiální biosorbenty a biosorbenty z rostlinného materiálu. V diplomové práci je použit biosorbent z rostlinné biomasy, z rostliny *Reynoutria japonica*. Předešlé výzkumy potvrdily účinnost biosorbentu při odstraňování iontů Cr (III).

Zkoumala se kinetika biosorpce, nejvhodnějšího použitého přístroje a také vliv hodnoty pH na průběh sorpce. Data, která byla získána, byla zpracována do tabulek a z nich pak byly vytvořené grafy a modely.

Biosorbent z rostlinné biomasy, z rostliny *Reynoutria Japonka*, se ukázal jako velice účinný. Výsledky ukazují až 99% účinnost při udržované hodnotě pH 2 na třepačce. Magnetické míchadlo prokázalo téměř shodnou účinnost při stejné hodnotě pH, bohužel jí dosáhla za dvojnásobnou dobu. Jak nám ukázaly grafy, magnetické míchadlo se hodí pro sorpci nižších koncentrací při vyšší hodnotě pH. Zjistilo se také, že už po 30 minutách nastala biosorpční rovnováha. Hodnota pH měla zásadní vliv na sorpci. Čím nižší hodnota pH, tím rychlejší a účinnější sorpce.

Dále byly vytvořeny biosorpční isotermy v rozmezí koncentrací 10- 200 mg/l, které nám prokázaly vysokou účinnost při udržované hodnotě pH. Ani u hodnoty pH 2, ani u hodnoty pH 3 nenastala biosorpční rovnováha, tudíž pro další výzkum bych doporučoval použít modelové roztoky o vyšší koncentraci a zkoumat, při které koncentraci se dosáhne biosorpční rovnováhy. Při detailnějším průzkumu průběhu isoterm jsem si všiml nepravidelností u koncentrací 25 a 50 mg/l. Tyto vzorky byly analyzovány na přítomnost iontů Cr (III). Hodnota koncentrace iontů Cr (III) dosáhla stejných hodnot jako hodnoty Cr

(VI) před biosorpcí a po skončení biosorpce zůstaly obdobné, jelikož v nízkých hodnotách pH se ionty Cr (III) nesorbují. I když vzorky ihned podstoupily proces biosorpce, rychlost redukce iontů Cr (VI) na ionty Cr (III) je vysoká a hraje důležitou roli spolu s vlivem hodnoty pH na sorpci.

Na závěr práce byly vytvořeny modely podle Langmuira a Freundlicha. Proces probíhal v hodnotě pH 2 a 3 a s biosorbentem aktivovaným v 0,1 M HCl a neaktivovaným. Koncentrace biosorbentu byla 10g/l. Nejlepší výsledky se projevily u hodnoty pH 2 s aktivovaným biosorbentem. Langmuirův model 1 dosáhl  $q_{\max}$  19,68 mg/g s vysokou afinitou k Cr (VI) 13,729 l/mg a koeficientem korelace 0,9953. Langmuirův model 2 dosáhl  $q_{\max}$  21,008 mg/g, afinitou k Cr (VI) 2,2666 l/mg a koeficientem korelace  $R^2$  1. Freundlichův model dosáhl adsorpční kapacity k 11,003 mg/g s afinitou k Cr (VI) 3,9494 l/mg a koeficientem korelace  $R^2$  1. Vysoká hodnota korelace u všech tří modelů byla dána 100% účinností sorpce u prvních čtyř modelových vzorků. Desorpce iontů Cr (VI) se ale bohužel nepovedla. Úspěšnost byla maximálně 3%. Je to dáno pevnou vazbou rostlinné biomasy a kovem a zřejmě slabým desorpčním činidlem. Pro příští výzkum bych doporučil vyzkoušet jiné nebo silnější desorpční činidlo a také analyzovat roztok na ionty Cr (III) z důvodu vysoké redukce iontů Cr (VI).

Z výsledků je patrné, že účinnost zkoumaného biosorbentu z rostlinné biomasy, v našem případě z rostliny *Reynoutria japonica*, byla vysoká. Můžeme tedy tvrdit, že budoucnost tohoto biosorbentu na poli odstraňování iontů Cr (VI) z vodných roztoků je více než jasná.



## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] M. Costa, Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water, *Toxicol. Appl. Pharm.* 188 (2003) 1–5.
- [2] R.A. Anderson, Chromium as an essential nutrient for humans, *Regul. Toxicol. Pharm.* 26 (1997) S35–S41.
- [3] A. Baral, R.D. Engelken, Chromium-based regulations and greening in metal finishing industries in the USA, *Environ. Sci. Pollut.* 5 (2002) 121–133.
- [4] Y. Ishibashi, C. Cervantes, S. Silver, Chromium reduction in *Pseudomonas putida*, *Appl. Environ. Microbiol.* 56 (1990) 2268–2270.
- [5] E.M.N. Chirwa, Y.-T. Wang, Hexavalent chromium reduction by *Bacillus* sp. in a packed-bed bioreactor, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 1446–1451.
- [6] A. Kapoor, T. Viraraghavan, Fungal biosorption-an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: a review, *Bioresource Technol.* 53 (1995) 195–206.
- [7] D. Kratochvíl, B. Volesky, Advances in the biosorption of heavy metals: a review, *Trends Biotechnol.* 16 (1998) 291–300.
- [8] D. Kratochvíl, P. Pimentel, B. Volesky, Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 2693–2698.
- [9] V.M. Boddu, K. Abburi, J.L. Talbott, E.D. Smith, Removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 4449–4456.
- [10] M. Zhao, J.R. Duncan, Column sorption and desorption of hexavalent chromium from aqueous solution and electroplating effluent using *Azolla filiculoides*, *Resour. Environ. Biotechnol.* 2 (1997) 51–64.
- [11] K.S. Low, C.K. Lee, A.Y. Ng, Column study on the sorption of Cr(VI) using quaternized rice hulls, *Bioresource Technol.* 68 (1999) 205–208.
- [12] MELČÁKOVÁ, Iva. *Biosorpce iontů chromu Cr (III) a zinku Zn(II) z vodných roztoků pomocí rostlinné biomasy*. Ostrava, 2010. Disertační práce. VŠB-TUO.
- [13] VOLESKY, B. *Sorption and biosorption*, St. Lambert Quebec: BV- Sorbex, 2003. 326 p. ISBN 0-9732983-0-8.

- [14] HERKOVÁ, Mariana. *Biosorpce iontů Cr(III) z vodných roztoků na poloprovozní aktivovaný rostlinný biosorbent*. Ostrava, 2012. Diplomová práce. VŠB- TUO.
- [15] DOHÁNYOS, Michal, Nina STRNADOVÁ a Jan KOLLER. *Čištění odpadních vod*. Vyd. 2. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1998, iv, 177 s. ISBN 80-7080-316-9.
- [16] CECHLOVÁ, K., FUSOVÁ, L. *Možnosti využití odpadních materiálů ze zemědělství a vedlejších produktů technologických procesů pro sorbci těžkých kovů*. Aplikace biologických metod úpravy nerostných surovin při výrobě alternativních paliv z méně hodnotného uhlí, biomateriálů a bioodpady. Workshop. VŠB-TU Ostrava, Česká republika, 27.11. 2009. Ediční středisko VŠB – TUO. 3-14 s. ISBN 978-80-248-2154-2
- [17] RŮŽOVIČ, Tomáš. *Biosorpce těžkých kovů*. Ostrava, 2009. Bakalářská práce. VŠB-TUO.
- [18] BENCKO, Vladimír, Miroslav CIKRT a Jaroslav LENER. *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*. Vyd. 2., přeprac. a dopl., V Grada Publishing vyd. 1. Praha: Grada, 1995, 282 s. ISBN 80-7169-150-x.
- [19] Nařízení o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech. In: *Nařízení č. 61/2003 Sb.* 2003. Česká republika
- [20] VOLESKY, B., WEBER, J., PARK, J.M. Continuous-flow metal biosorption in a regenerable Sargassum column. *Water Research*, 2003, vol. 37, pp. 297–306.
- [21] VIJAYARAGHAVAN, K. a Yeoung-Sang YUN. Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances* [online]. 2008, vol. 26, issue 3, s. 266-291 [cit. 2015-04-17]. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2008.02.002.
- [22] GOKHALE, S.V., JYOTI, K.K., LELE, S.S. Kinetic and equilibrium modeling of chromium (VI) biosorption on fresh and spent *Spirulina platensis*/ *Chlorella vulgaris* biomass. *Bioresource Technology*. 2008, vol. 99, pp. 3600–3608.
- [23] LEE, D.C., PARK, C.J., YUNG, J.E., JEONG, Y.H. Screening of hexavalent chromium biosorbent from marine algae. *Applied Mikrobiology and Biotechnology*, 2000, vol. 54, pp. 445–448.

- [24] VOLESKY, B., Removal and recovery of heavy metals by biosorption. In Biosorption of Heavy Metals, Edit by B. Volesky. Boca Raton Florida: CRC Press, 1990. p. 8-40.
- [25] KRATOCHVIL, D. and VOLESKY, B. Biosorption of Cu from ferruginous wastewater by algal biomass. *Water Research*. 1998, vol. 32., pp. 2760-2768.
- [26] SRINATH, T., VERMA, T., RAMTEKE, P.W., GARG, S.K. Chromium (VI) biosorption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria. *Chemosphere*, 2002, vol. 48, pp. 427–35.
- [27] ZOUBOULIS, A.I., LOUKIDOU, M.X., MATIS, K.A. Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils. *Process Biochemistry*, 2004, vol. 39, pp. 909–916.
- [28] OZDEMIR, G., OZTURK, T., CEYHAN, N., RAHIM ISTER, R., COSAR, T. Heavy metal biosorption by biomass of *Ochrobactrum anthropi* producing exopolysaccharide in activated sludge. *Bioresource Technology*, 2003, vol. 90, pp. 71–74.
- [29] NOURBAKHS, M., SAG, Y., OZER, D., AKSU, Z., KUSTAL, T., DATLA, RA. A comparative study for various biosorbents for removal of chromium (VI) ions from industrial wastewaters. *Process Biochem.*, 1994. vol. 29, pp.1–5.
- [30] GUPTA, V.K and RASTOGI, A. Sorption and desorption studies of chromium (VI) from nonviable cyanobacterium *Nostoc muscorum* biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 2008d, vol. 154, pp. 347–354.
- [31] DÖNMEZ, G.C., AKSU, Z., OZTURK, A., KUTSAL, T. A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae. *Process Biochemistry*, 1999, vol. 34, pp. 885–892.
- [32] AKSU, Z., ACIKEL, U., KUTSAL, T., Application of Multicomponent Adsorption Isotherms to Simultaneous Biosorption of Iron (III) and Chromium (VI) on *C. vulgaris*. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1997, vol. 70, pp. 368-378.
- [33] DÖNMEZ, G. and AKSU, Z. Removal of chromium (VI) from saline wastewaters by *Dunaliella species*. *Process Biochemistry*, 2002, vol. 38, pp. 751- 762.
- [34] BAI, S.R. and ABRAHAM, E.T. Biosorption of Cr (VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans*. *Bioresource Technology*, October 2001, vol. 79, no. 1, pp. 73-81.

- [35] PRASANJIT, B., SUMATHI, S. Uptake of chromium by *Aspergillus foetidus*. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2005, vol. 7, pp. 88–92.
- [36] SEKHAR, K.C., SUBRAMANIA, S., MODAK, J.M., NATARAJAN, K.A. Removal of metal ions using an industrial biomass with reference to environmental control. *Int. J. Miner. Process.*, 1998, vol. 53, pp. 107-120.
- [37] SHARMA, D.C. and FORSTER, C.F., Removal of hexavalent chromium using *Sphagnum* moss peat. *Wat. Res.*, 1993, vol. 27, no. 7, pp. 1201-1208.
- [38] JOCHYMKOVÁ, Lenka. *Biosorpce Cr(VI), Zn(II) Cd(II) a Ni(II) z vodného roztoku pomocí pecek švestky domácí*. Ostrava, 2013. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10084/97899>. Diplomová práce. VŠB- TUO.
- [39] MODRUŇKA, Jaroslav. *Možnost odstranění šestimocného chromu z reálné odpadní vody pomocí dřevokazné houby*. Ostrava, 2014. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10084/103201>. Diplomová práce. VŠB- TUO.
- [40] SHULZ, David. *Studium možnosti aplikace šišek pro odstranění Cr(VI) z odpadní vody z galvanovny*. Ostrava, 2014. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10084/103069>. Diplomová práce. VŠB- TUO.
- [41] KOTLAŘ, Robin. *Studium kinetiky biosorpce Cr(VI) z vodného roztoku pomocí neaktivované pomerančové kůry*. Ostrava, 2014. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10084/97816>. Diplomová práce. VŠB- TUO.
- [42] Křídlatka Japonská. KOCIÁN, Petr. *Květena ČR* [online]. Nový Jičín, 2005 [cit. 2015-04-17]. Dostupné z: <http://www.kvetenacr.cz/detail.asp?IDdetail=388>
- [43] RŮŽOVIČ, Tomáš. *Možnosti aplikace Biosorpce pomocí rostlinné biomasy při dekontaminaci odpadních vod*. Ostrava, 2011. Diplomová práce. VŠB-TUO.
- [44] ZAJÁC, Radek. *Biosorpce iontů Cr (III) pomocí biomasy rostliny křídlatky japonské (Reynoutria japonica)*. Ostrava, 2011. Diplomová práce. VŠB-TUO.
- [45] SAHMOUNE, M.N., LOUHAB, K., BOKHAKIR, A. The Adsorption of Chromium from Aqueous Solution Using Dead Biomass. *Environmental Research Journal*, 2008, vol.2, no. 5, pp.254-260.

- [46] DÖNMEZ, G.C., AKSU, Z., OZTURK, A., KUTSAL, T. A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae. *Process Biochemistry*, 1999, vol. 34, pp. 885-892.
- [47] FOUREST, E. and ROUX, J.C. Heavy metal biosorption by fungal mycelium by products: mechanisms and influence of pH. *Appl Microbiol biotechnol*, 1992, vol. 37, pp.339-403.
- [48] HO, Y.-S., CHIU, W.-T., WANG, CH.-CH. Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. *Bioresource Technology*, 2005, vol. 96, pp. 1285-1291.
- [49] GOKHALE, S.V., JYOTI, K.K., LELE, S.S. Kinetic and equilibrium modeling of chromium (VI) biosorption on fresh and spent *Spirulina platensis*/ *Chlorella vulgaris* biomass. *Bioresource Technology*. 2008, vol. 99, pp. 3600–3608.
- [50] GUPTA, V.K. and RASTOGI, A. Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid-treated green alga *Oedogonium hatei* from aqueous solutions *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 163, pp. 396–402.

## SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Přehled sorbentů z bakterií (převzato, upraveno)[12] .....	10
Tabulka 2 Přehled sorbentů ze sinic (převzato, upraveno) [15] .....	11
Tabulka 3 Přehled sorbentů z řas (převzato, upraveno [12] .....	12
Tabulka 4 Přehled sorbentů z hub (převzato, upraveno) [12].....	12
Tabulka 5 Přehled sorbentů z rostlinného materiálu (převzato, upraveno) [12] .....	13
Tabulka 6 Data z biosorpce na magnetickém míchadle při hodnotě pH 2 .....	20
Tabulka 7 Data z biosorpce na magnetickém míchadle při hodnotě pH 3 .....	21
Tabulka 8 Data z biosorpce na magnetickém míchadle při hodnotě pH 4 .....	22
Tabulka 9 Data z biosorpce na třepačce při hodnotě pH 2 .....	24
Tabulka 10 Data z biosorpce na třepačce při hodnotě pH 3 .....	25
Tabulka 11 Data modelových roztoků při hodnotě pH 2 pro aktivovaný a neaktivovaný biosorbent.....	28
Tabulka 12 Data modelových roztoků při hodnotě pH 3 pro aktivovaný a neaktivovaný biosorbent.....	30
Tabulka 13 Langmuirova isoterma lineární regrese model 1 .....	35
Tabulka 14 Langmuirova isoterma lineární regrese model 2 .....	36
Tabulka 15 Freundlichova isoterma lineární regrese.....	38

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Procesy, které přispívají k zachytávání kovu biomasou p5evyato a upraveno [12].....	7
Obrázek 2 Ukázka biosorpce PAB 0,5 při udržované hodnotě pH 2 na třepačce (foto: Šimeček 2015) .....	17

## SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 Závislost výstupní koncentrace na čase, magnetické míchadlo, pH 2 .....	21
Graf 2 Závislost výstupní koncentrace na čase, magnetické míchadlo, pH 3 .....	22
Graf 3 Závislost výstupní koncentrace na čase, magnetické míchadlo, pH 4 .....	23
Graf 4 Závislost výstupní koncentrace na čase, třepačka, pH 2 .....	24
Graf 5 Závislost výstupní koncentrace na čase, třepačka, pH 3 .....	25
Graf 6 Srovnání závislosti výstupní koncentrace na čase, pH 2 .....	26
Graf 7 Srovnání závislosti výstupní koncentrace na čase, pH 3 .....	26
Graf 8 Srovnání závislosti specifické adsorpce na čase, třepačka .....	27
Graf 9 Srovnání závislosti specifické adsorpce na čase, magnetické míchadlo .....	27
Graf 10 Adsorpční isoterma, ci (10- 200mg/l), neaktivovaný biosorbent z rostliny <i>Reynoutria japonica</i> , udržovaná hodnota pH 2 .....	29
Graf 11 Adsorpční isoterma, ci (10- 200mg/l), aktivovaný (0,1 M HCl) biosorbent z rostliny <i>Reynoutria japonica</i> , udržovaná hodnota pH 2 .....	29
Graf 12 Adsorpční isoterma, ci (10- 200mg/l), neaktivovaný biosorbent z rostliny <i>Reynoutria japonica</i> , udržovaná hodnota pH 3 .....	31
Graf 13 Adsorpční isoterma, ci (10- 200mg/l), aktivovaný (0,1 M HCl) biosorbent z rostliny <i>Reynoutria japonica</i> , udržovaná hodnota pH 3 .....	31
Graf 14 Srovnání biosorpčních isotherm při udržované hodnotě pH 2, ci (10- 200 mg/l) ....	32
Graf 15 Srovnání biosorpčních isotherm při udržované hodnotě pH 3, ci (10- 200 mg/l) ....	33
Graf 16 Kinetický model pseudo druhého řádu pro Cr (VI), <i>Reynoutria japonica</i> , koncentrace biomasy 10g/l, hodnota pH 2; 3, 25°C, Ci 125,5 mg/l, magnetické míchadlo ..	34
Graf 17 Kinetický model pseudo druhého řádu pro Cr (VI), <i>Reynoutria japonica</i> , koncentrace biomasy 10g/l, hodnota pH 2; 3, 25°C, Ci 125,5 mg/l, třepačka vratná .....	34
Graf 18 Langmuirův model 1 lineární regrese, PAB 0,5 aktivovaný v 0,1 M HCl, udržovaná hodnota pH 2 .....	36
Graf 19 Langmuirův model 2 lineární regrese, PAB 0,5 aktivovaný v 0,1 M HCl, udržovaná hodnota pH 2 .....	37
Graf 20 Freundlichův model lineární regrese, PAB 0,5 aktivovaný v 0,1 M HCl, hodnota pH 2 .....	38